

UNIVERZITA KARLOVA

Přírodovědecká fakulta

Aplikovaná geologie



Mgr. Martin Udatný

**Exogenní alterace geomateriálů
s anomálním obsahem rizikových prvků**

**Exogenic alteration of geomaterials with anomalous
content of hazardous elements**

DISERTAČNÍ PRÁCE

Vedoucí práce: Prof. RNDr. Martin Mihaljevič, CSc.

Praha, 2019

**Charles University
Faculty of Science**

Prohlášení

Tímto prohlašuji, že disertační práce byla sepsána samostatně, v práci bylo využito výsledků dosažených ve vědeckém týmu

- 1) Udatný M., Mihaljevič M., Šebek O.: Release of mobile forms of hazardous elements from glass-works fly ash into soils. *Environmental Geochemistry and Health*, 36(5) (2014) 855-866.
- 2) Kochergina Y. V., Udatný M., Mihaljevič M., Penížek V.: Mobility of Pb, Zn, Cu and As in disturbed forest soils affected by acid rain. *Environmental Monitoring and Assessment* 189(11) (2017) 570.

Dále prohlašuji, že všechny použité zdroje a literatura byly řádně citovány a rovněž prohlašuji, že tato práce nebyla využita jako závěrečná práce k získání jiného nebo obdobného druhu vysokoškolské kvalifikace.

V Praze dne 15. 7. 2019

Podpis

Poděkování

Na tomto místě bych rád poděkoval všem zúčastněným, kteří se se mnou podíleli na přípravě této práce a bez jejichž přispění by nemohla vzniknout.

Jmenovitě bych chtěl poděkovat svému školiteli Prof. RNDr. Martinovi Mihaljevičovi, CSc. za vedení a za možnost účastnit se tohoto zajímavého projektu a rovněž za motivaci v průběhu dlouhého průběhu doktorského studia. Svému školiteli a rovněž RNDr. Ondřeji Šebkovi, Ph.D. patří poděkování za inspiraci při vstupu do tohoto projektu. Při prvních krůčcích ve studiu významně pomáhala RNDr. Tereza Nováková, Ph.D. Zvláštní poděkování patří paní Marii Faradové nejen za příjemné prostředí a pomoc při práci v laboratoři, ale zejména za významnou pomoc při překonávání obtíží, které nastaly v průběhu studia. Prof. RNDr. Vojtěchovi Ettlerovi, Ph.D. děkuji za cenné rady při zpracovávání této práce a také za velkou pomoc při publikování dosažených výsledků.

RNDr. Julii Kočergině děkuji za spolupráci na společných projektech v terénu, laboratoři i na konferencích. Kolegům z ÚGMNZ PřF UK, LGÚ PřF UK a dalších pracovišť PřF UK děkuji za pomoc při instrumentálních analýzách; Doc. RNDr. Petrovi Drahotovi, Ph.D. za XRD, Doc. RNDr. Ladislavu Strnadovi, Ph.D., který společně s mým školitelem prováděl analýzy ICP-MS, RNDr. Martinovi Rackovi, Ph.D. (ÚPSG PřF UK) a Mgr. Kateřině Schlögllové za provádění EDS/SEM analýz. Mgr. Šárce Šachlové, Ph.D. za pomoc při optické mikroskopii. Kolegům z LGÚ PřF UK; Ing. Věře Vonáskové a Lence Jílkové za provedení vybraných analýz (ICP-OES, F-AAS a silikátové analýze), Prof. RNDr. Janu Frouzovi, CSc. (ÚŽP PřF UK) za stanovení mikrobiální aktivity, Doc. RNDr. Zbyňkovi Engelovi, Ph.D. (KFGG PřF UK) za granulometrii a RNDr. Františkovi Veselovskému z ČGS za separaci těžké frakce ze vzorků popílku.

Poděkování rovněž patří dalším kolegům, kteří zde nejsou uvedeni jmenovitě.

Projekt disertační práce vznikl za podpory Grantové agentury University Karlovy (projekt GAUK č. 338811). Této agentuře bych také chtěl na tomto místě poděkovat.

Abstrakt

Výzkum odpadních materiálů z vysokoteplotních procesů patří mezi aktuální otázky řešené na poli moderní environmentální geochemie. V rámci odpadních materiálů je pozornost zaměřena na popílky a strusky produkované z metalurgických a spalovacích procesů. V těchto odpadech různé zrnitosti velmi často dochází ke kumulaci těžkých kovů ať už původně přítomných v nízkých koncentracích (spalovny komunálního odpadu a zpracování rud), nebo záměrně přidávaných v technologickém procesu (např. výroba olovnatého skla). Současné moderní technologie jsou vybaveny účinnými filtračními systémy, ale nebývalo tomu tak vždy. V České republice a jinde ve světě jsou a budou řešeny staré ekologické zátěže vzniklé kontaminací životního prostředí popílky nebo struskami. Současné moderní filtrační systémy však nezachytí 100 % odpadů, takže ke kontaminaci okolního prostředí může v menší míře docházet i nyní.

Výroba olovnatého skla (českého křišťálu) je založena na přidavku sloučenin olova (Pb) do sklářského kmene. Přidávky těchto látek zajistí vysoký index lomu hotového výrobku. Do suroviny pro výrobu skla jsou rovněž přidávány sloučeniny s dalšími rizikovými prvky pro zlepšení jeho vlastností, např. barium (Ba).

Během výroby skla dochází k emisím těchto přidávaných látek do okolí sklárny a k jejich usazování v půdách a na povrchu biomasy. Tyto částice se pak vlivem okolního prostředí (vody a atmosféry) rozpouštějí a dochází k uvolňování sloučenin Pb a dalších přítomných látek do okolního prostředí.

V této práci jsme studovali vliv výroby skla s vyšším obsahem Pb v hutích skláren ve Světlé nad Sázavou na možnou kontaminaci půd v jejich okolí. Mobilizace těchto prvků v půdním prostředí byla studována „*In situ*“ experimentem v různých typech půd s různým vegetačním pokryvem. Zde byla studována transformace popílku v půdách po jejich roční expozici.

V této práci jsme studovali mobilizaci Pb, Sb, Zn a Ba ze sklářského popílku, který pocházel ze sklárny ve Světlé nad Sázavou. Loužení sklářského popílku bylo provedeno nízkomolekulárními organickými kyselinami a také pomocí pH statického experimentu.

Loužení a „*In situ*“ experiment prokázaly vysokou mobilitu Zn a Ba ze sklářského popílku a nízkou mobilitu Pb a Sb v půdním prostředí.

Abstract

The research of waste materials from high temperature processes belongs to current issues solved in the field of modern environmental geochemistry. Current research has mainly been focused on fly ash and bottom ash coming from metallurgy, combustion and other industrial processes. In these wastes of different grain size, accumulation of hazardous elements occurs. These elements may be present in low concentrations in combusted coal or municipal solid waste or it may come from ore processing. Hazardous compounds are also intentionally added during the technological process (e.g. making of lead glass). Modern industrial plants are equipped with effective filtration systems, but this might not be in the past. In the Czech Republic and elsewhere in the world old environmental burdens are and will be addressed. Current modern filtration systems are never 100% efficient. Contamination of surrounding environment in a lesser extent can still occur.

The production of lead glass (Bohemian Crystal) is based on the addition of lead compounds in the glass raw material. Additions of these substances providing a high refractive index of the finished product. Also compounds containing other hazardous elements (e.g. Ba and Sb) are added into the glass raw material. These compounds improve properties of glass.

During glass production emissions occur, which can settle into the surrounding environment (soil and biota). Emitted pollutants (e.g., Pb) particles are dissolved in environment containing water and atmospheric gases and releases Pb and other toxic substances into the surroundings. In this project we studied impact of production of glass with higher amount of lead to the environment (soil in the vicinity of glass-works in Světlá upon Sázava in the Czech Republic). Mobilization of these elements was studied using „*In situ*“ experiment in different types of soil with different vegetation cover. The transformation of fly ash in soils after its one year exposition was studied in these localities.

In this project we studied mobilization of Pb, Sb, Zn and Ba from fly ash particles released by glass-works in Světlá upon Sázava. Leaching of fly ash particles were concluded using low molecular weight organic acids and pH static leaching.

Leaching and „*In situ*“ experiment confirmed high mobility of Zn and Ba from the fly ash and less mobility of Pb and Sb in the soil environment.

Obsah

1) Úvod	6
2) Metodika	15
2.1) Odběr a analýza sklářského popílku	15
2.2) Odběr a analýza vzorků půdních profilů	16
2.3) „ <i>In situ</i> “ roční alterace popílku	19
2.4) Sekvenční extrakční analýza vzorků půd	20
2.5) Laboratorní loužení popílku	22
2.5.1) Loužení jednoduchými organickými kyselinami	22
2.5.2) Extrakce rizikových prvků pomocí EDTA a HNO ₃	22
2.5.3) pH statické loužení podle Evropské normy (prEN 14997:2004)	22
2.6) Posouzení nebezpečnosti prvku pro životní prostředí	23
3) Výsledky a diskuse	25
3.1) Složení sklářského popílku	25
3.2) Půdní vlastnosti	29
3.3) Loužící experimenty	32
3.3.1) Loužení popílku v jednoduchých organických kyselinách	32
3.3.2) Extrakce Pb, Zn, Ba a Sb z původního a alterovaného popílku v EDTA a HNO ₃	35
3.3.3) pH statické loužení sklářského popílku podle normy prEN 14997	39
3.4) Distribuce sledovaných prvků v půdách	42
3.4.1) Zinek	42
3.4.2) Antimon	46
3.4.3) Barium	49
3.4.4) Olovo	52
3.5) Kvantifikace nebezpečnosti prvku pro ŽP	55
3.6) Mineralogie alterovaného popílku	57
3.6.1) Složení popílku alterovaného v půdních profilech po „ <i>In situ</i> “ experimentu	57
3.6.2) Složení popílku po pH statickém vyluhování	58
4) Závěr	60
5) Seznam použitých zkratk	62
6) Literatura	64
7) Přílohy	72
7.1) Kontrola přesnosti a správnosti laboratorního postupu	72
7.2) Mikrofotografie nábrusů jednotlivých půdních profilů	73
7.3) EDS/SEM	76
7.4) Fotografie	96
8) Odborné publikace	100

1) Úvod

Výzkum geomateriálů s anomálním obsahem rizikových prvků patří mezi aktuální otázky řešené v rámci moderní environmentální geochemie. Pozornost je v současnosti věnována odpadním materiálům z vysokoteplotních procesů. Jedná se o technologické pevné odpady různé zrnitosti (popílký, strusky a škváry) produkované z metalurgických a spalovacích procesů. Tyto geomateriály mohou obsahovat celou řadu pro životní prostředí rizikových prvků. Při metalurgických procesech jsou to prvky obsažené v původním materiálu (rudě příslušného prvku nebo v materiálu s příslušným prvkem, který je sekundárně zpracováván), ale také prvky, které zájmový kov v jeho rudě doprovázejí. Ve spalovnách komunálního odpadu jsou to prvky obsažené v malém množství ve spalovaném odpadu, které jsou po spálení organické hmoty kumulovány v nespalitelném zbytku, nebo odcházejí spolu se spalinami. Podobný je i případ odpadního materiálu z tepelných elektráren, ve kterém je kumulována řada sloučenin rizikových prvků (těžkých kovů a polokovů), které se původně nacházely ve spalovaném uhlí. Častými rizikovými prvky obsaženými v odpadních popílcích jsou např. těžké kovy Cu, Zn, Cd, Ba, Hg a Pb, polokovy As a Sb, ale i další prvky mající negativní vliv na životní prostředí (např. Al, Be). Některé tyto prvky a jejich sloučeniny však mohou být také přidávány v technologickém procesu záměrně (např. při výrobě speciálních slitin a skel).

Popsané materiály se v minulosti dostávaly do životního prostředí ve formě uniklých spalin z popsanych technologií, nebo aplikací pevných odpadů do půd (např. vzhledem k obsahu vybraných živin). Starší technologie nedisponovaly účinnými filtračními systémy, které by zachytily většinu odpadů. Důsledkem je nejen v České republice celá řada starých ekologických zátěží, které vznikly kontaminací životního prostředí popílkou nebo struskami.

Současné technologie jsou již vybaveny účinnými filtračními systémy, avšak ani tyto účinné moderní technologie nezachytí 100 % odpadů (např. Ettler a kol. 2005a; Genaidy a kol. 2009), takže ke kontaminaci okolního prostředí může v menší míře docházet i v současné době.

Uniklý materiál se primárně uvolňuje do ovzduší, jehož prostřednictvím pak dochází k imisím, které mohou kontaminovat půdy, povrchové i podzemní vody, sedimenty a rostliny, čímž může představovat riziko pro organismy včetně člověka (např. Adriano 1986; Kabata-Pendias 1993; Ettler a kol. 2005a, b; Shim a kol. 2005).

Nakládání s těmito látkami definuje legislativa České republiky týkající se odpadového hospodářství. Základním legislativním dokumentem je Zákon o odpadech č. 185/2001 Sb.; podrobnosti dále definují prováděcí vyhlášky.

Předmětné odpadní geomateriály vznikající při uvedených vysokoteplotních procesech lze podle jejich původu, zrnitosti a obsahu nebezpečných látek zařadit dle Katalogu odpadů (vyhláška č. 93/2016 Sb.) mezi různé podskupiny v rámci skupiny Odpady z tepelných procesů.

Základní dělení odpadů spočívá v rozlišení, zda se jedná o nebezpečný odpad, či nikoliv. V případě neznámého složení odpadu je přesnější způsob hodnocení odpadu podle vyluhovatelnosti. Postup stanovuje vyhláška č. 294/2005 Sb.

Vyluhovatelnost pomocí vybraného loužícího testu je nejčastějším způsobem pro posouzení nebezpečnosti pevné látky pro životní prostředí. Tento postup, který je nejčastěji standardizován pomocí národních i mezinárodních technických norem má rovněž více proměnných; poměr kapalně a pevné fáze při vyluhování (L/S), volba loužícího média a doba po kterou je vyluhovací test prováděn.

Podle určení nebezpečnosti odpadu jsou potom stanoveny jejich kategorie, které je zakázáno ukládat na skládky všech skupin a používat jako technologický materiál nebo využívat na povrchu terénu a odpady, které lze na skládky ukládat jen za určitých podmínek.

Upravený nebezpečný odpad po opětovné zkoušce vyluhovatelnosti je možné podle výsledku této zkoušky trvale uložit na skládce nebezpečného odpadu. Na skládky skupiny ostatní je možné trvale uložit nebezpečný odpad upravený stabilizací (např. solidifikace, vitifikace, bitumenace) až po dokončení technologického procesu stabilizace a dosažení nejvýše přípustných hodnot výluhu odpadu stanovené výluhové třídy. Na povrchu terénu pak nelze využívat (ukládat či deponovat) nebezpečný odpad, ani odpad, který vznikl úpravou bezpečného odpadu a stal se kategorií ostatní odpad (Zákon o odpadech č. 185/2001 Sb., prováděcí vyhlášky č. 294/2005 Sb. a č. 93/2016 Sb.).

Pro posouzení nebezpečnosti daného prvku pro životní prostředí již není dostačující znalost jeho celkového množství v dané složce životního prostředí (v našem případě v půdě), ale rozhodujícím faktorem je určení jeho speciace a tím určení i jeho mobility v prostředí, do kterého se dostává. Tyto vlastnosti jsou ovlivňovány celou řadou faktorů, mezi něž patří: pH okolního prostředí, oxidačně-redukční potenciál, kationtová výměnná kapacita, obsah organických a anorganických látek, vodní režim, typ a textura půdy (Sahuquillo a kol. 2003). Hlavní procesy, ke kterým dochází u odpadních látek v půdním prostředí, jsou zejména alterace hlavních přítomných součástí, změna prvkové speciace, mezifázový přechod látek

a bioakumulace. V půdním prostředí dále dochází k řadě reakcí, které ovlivňují chování přítomných prvků jako rozpouštění, sorpce, komplexace, migrace, srážení, difuze, vazba na organické látky nebo volatilizace (Kabata-Pendias 1993). Zkoumané rizikové látky jsou v půdách akumulovány ve větší míře a po delší dobu než ve vodě a v ovzduší (Navas a Lindhorfer 2003).

Mezi nejvíce sledované geomateriály obsahující škodliviny patří popílký a strusky ze spaloven komunálního odpadu (MSWI FA, BA), např. (Shim a kol 2005.; Bayuseno a kol. 2011) a residua z technologií čištění odtahů z hutí a průmyslu (APC), např. Astrup a kol. 2006; Ettler a kol. 2005d) dále je současný výzkum zaměřen na odpadní popílký a strusky z hutí neželezných kovů (např. Cu, Zn, Pb); (např. Tembo a kol. 2006; He 2007; Waterlot a kol 2013).

Častým zkoumaným materiálem je i popílek z tepelných elektráren, (např. Pandey a Singh 2010). Tito autoři zkoumali jeho vliv na půdu. Indie je podle této práce největším producentem tohoto druhu popílku na světě a autoři této souborné studie diskutují možnost použití tohoto popílku jako zdroje nutričních prvků v místech s neúrodnou půdou. Jedním z řešených aspektů je i obsah rizikových prvků a možná kontaminace půdy. Obsah rizikových prvků však v těchto popílcích bývá poněkud nižší než v dále diskutovaných odpadních popílcích z metalurgie neželezných kovů. Vyluhovatelností těžkých kovů z popílků pocházejících z tepelných elektráren se rovněž zabývali Jegadeesan a kol. (2008). Popílek z tepelných elektráren byl využit i pro dekontaminaci půd; např. Querol a kol. (2006) zjišťovali imobilizaci těžkých kovů v půdách pomocí zeolitických materiálů získaných z popílků ze spalování uhlí, jednalo se o kontaminovanou půdu vlivem těžby pyritu ve Španělsku.

Příklady odpadních materiálů pocházejících z vysokoteplotních procesů a jejich prvkového složení zaměřeného na sledované prvky jsou uvedeny v Tabulce 1. Z tabulky jsou patrné velké rozdíly v obsazích těchto prvků, a to zejména v obsahu Pb, jehož množství v odpadech může představovat i více než jednu polovinu celkového obsahu pevných látek.

Ke skupině tradičních rizikových prvků přibyl v současnosti antimon (Sb). Antimon je v diskutovaných odpadech zkoumán zejména od počátku 21. století a je také nově zařazen mezi tzv. emergentní polutanty (Ettler a kol. 2010b). Geochemické chování tohoto prvku, který je řazen mezi metaloidy, je obdobné toxickému metaloidu arsenu (As), který je již delší dobu předmětem širokého studia (Herath a kol. 2017).

zkratka odpadu	Sb (mg/kg)	Ba (mg/kg)	Pb (mg/kg)	Zn (mg/kg)	zdroj
MSWI FA	26 – 230	12 – 69	410 – 2700	2500 – 10000	Kida a kol. (1996)
MSWI FA, Japonsko	940 - 1800	-	6100 - 11000	18000 – 32000	Takaoka a kol. (2005)
TPP FA, USA	-	840 – 1220	29 – 320	48 – 471	Hower a kol. (1996)
MSWI FA, Německo	1630	-	13600	49100	Bayuseno a Schmahl (2011)
APC, sekundární zpracování Pb, ČR	1810 – 23700	-	175600 - 604800	5340 – 49500	Ettler a kol (2005a)
TPP FA, Francie		673 - 1667	8 - 97	131 - 161	Riehl a kol (2010)
BA metalurgie neželezných kovů, severní Francie			5000-30000	10000 – 12000	Seigneur a kol. (2006)
BA metalurgie Pb, ČR	836	1106	11223	36300	Ettler a kol. (2004)
APC MSWI, Belgie			3050 - 4840	3650 – 12280	Geysen a kol. (2004)
Odprach ze sklárny produkující Pb sklo Světla n Sáz., ČR	49		720000	11000	Kněsl a kol. (2010)

Tabulka 1 Prvkové složení vybraných odpadů z tepelných procesů.

U materiálů obsahujících rizikové prvky je zjišťována vyluhovatelnost a mobilita rizikových prvků; tyto vlastnosti jsou hodnoceny podle testů vycházejících z národních či mezinárodních technických norem: např. US EPA TCLP – Toxicity characteristic leaching procedure (např. Ettler a kol. 2005d; Feng a kol. 2007); česká a evropská norma EN 12457 – 2 (Ettler a kol. 2005d); japonský (JTL-13) a korejský test (KSLT); (Shim a kol. 2005). V poslední době byla aplikována standardizovaná (prEN 14997) metoda pH statického loužení popílku ze sekundární olověné hutě v Příbrami, ČR (Vítková a kol. 2009).

U jednotlivých norem mohou být dále sledovány vybrané parametry a jejich vliv na výsledek provedeného experimentu dané normy. Např. Astrup a kol. (2006) sledovali vyluhovatelnost prvků z MSWI APC residuů jako funkci různého poměru loužícího činidla a pevného louženého vzorku (L/S). U metalurgických odpadů byla dále sledována vyluhovatelnost zejména těžkých kovů (respektive polokovů – As) roztoky organických nízkomolekulárních i vysokomolekulárních kyselin (Ettler a kol. 2004, 2005c, 2009). Příklady loužících testů jsou uvedeny v Tabulce 2, která rovněž prezentuje hlavní parametry těchto testů.

Fangueiro a kol. (2002) zkoumali vliv EDTA pro extrakci těžkých kovů z kontaminovaného sedimentu (mj. Pb). Roztok EDTA je nejčastěji používanou extrakční látkou, která má extrahovat tu část mobilní formy kovu, která je biodostupná. Hong a kol. (2000) zjišťovali extrakci těžkých kovů (Pb, Zn, Cu a Cr) z popílku ze spalovny komunálního odpadu mj. pomocí EDTA. Kompletační kyseliny jsou užívány pro stabilizaci těchto popílků, neboť těžké kovy jsou vázány do nerozpustných chelátů. Bylo zjištěno, že vliv EDTA na extrakci těžkých kovů je téměř nezávislý na pH (Fanguiaro a kol. 2002), detaily jsou uvedeny v Tabulce 2.

V experimentu Labanowského a kol. (2008) byl porovnáván vliv EDTA a kyseliny citronové na extrakci těžkých kovů z kontaminované půdy. Volné ionty kovů mohou být v půdním prostředí zachyceny širokou škálou látek, např. organickou hmotou, oxidy a hydroxidy železa a manganu, silikáty, fosfáty a karbonáty. Část kovů může být mobilizována při gravitačním průchodu půdním prostředím, např. ve formě koloidních částic. Mobilizace je definována jako potenciální kapacita kovu přecházet z pevné fáze do půdního roztoku. Organické kyseliny mohou představovat tu část mobilní frakce kovu, která je dostupná pro biotu.

Kontaminovaná půda (Zn a Pb) se nalézala v severní Francii, jednalo se o zemědělsky využívanou oblast v blízkosti bývalých metalurgických závodů. Výsledky ukázaly, že EDTA bylo silnější extrakční činidlo, než kyselina citronová.

Speciální loužení představují testy simulující interakci geomateriálů s tělesnými fluidy; např. PBET test (Ruby a kol. 1996). Jedná se o *in vitro* test simulující biodostupnost rizikových prvků (As a Pb) po příjmu kontaminované půdy do lidského organismu. Kontaminovaná půda, resp. substrát s vysokým obsahem Pb (až 1 %) je loužena v roztocích simulující prostředí v lidském žaludku a ve střevech. Obdobné testy posuzující příjem Pb z kontaminovaných půd zažívacím traktem posuzoval Oomen a kol. (2003a, b). Příjem kontaminované půdy do lidského organismu je uvažován jako vdechnutí nebo spolknutí (malé děti). PBET test také použili Cui a Chen (2011) pro posouzení dostupnosti Pb a As zažívacím traktem z kontaminovaných půd v Číně.

Shim a kol. (2005) rovněž zkoumali korejský a japonský MSWI FA a BA z hlediska biologické dostupnosti pro organismy, kdy v laboratorních podmínkách byly simulovány procesy probíhající v lidském žaludku. Feng a kol. (2007) také posuzovali výluhy z MSWI strusky z Macaa z hlediska genotoxicity (výzkum jadérek kořenových buněk bobu obecného *Vicia faba*).

test	L/S	pH	dobu	čínidlo	Zdroj
KSLT	10	5,8 – 6,3	6 h	H ₂ O	Shim a kol. (2005)
JTL-13	10	5,8 – 6,3	6 h	H ₂ O	Shim a kol. (2005)
Biodostupnost	33,3	1-2	2 h	1 N HCl	Shim a kol. (2005)
ČSN EN 12457-2	10	5,75	24 h	H ₂ O	Ettler a kol. 2005d)
US EPA TCLP	20	4,90	18 h	CH ₃ COOH+NaOH	Ettler a kol. (2005d)
pH stat prEN 14997	10	8 j. např. 3 - 10	48 h	NaOH / HNO ₃	Vítková a kol. (2009)
Organické kyseliny	10	3,2 – 5,8	1 h – 1440 h	kys. octová, šťavelová, citronová, dei. voda	Ettler a kol. (2009)
Chelatační čínidlo	50 - 100	4; 7	18 – 48 h	50 – 150 mM EDTA	Garrabrants a Kosson (2000)
Extrakce kyselinami	do 20	3 - 9		0,05 EDTA 0,3 – 0,8 M HNO ₃	Fangueiro a kol. (2002)
Extrakce kyselinami	10		5 m – 24 h	0,05 M EDTA 0,1 M kys. citron.	Labanowski a kol. (2008)
Chelatační čínidlo	50			0,1 – 3 % EDTA	Hong a kol. (2000)

Tabulka 2 Vybrané testy vyluhovatelnosti, jejich čínidla a nejdůležitější parametry.

V této disertační práci je studovaným materiálem odpadní popílek ze sklárny vyrábějící produkty s vysokým obsahem oxidu olovnatého (PbO), tento popílek je dále uváděn jako sklářský popílek. Popílek obsahující vedle Pb další rizikové prvky (Zn, Ba, Sb), představuje vhodný geomateriál pro studium alteračních procesů, které ještě nebyly u tohoto druhu geomateriálu blíže zkoumány. Studie zabývající se sklářským průmyslem jako zdrojem možné kontaminace životního prostředí byly provedeny v okolí skláren Murano (Itálie) a byl studován jejich vliv na znečištění Benátské laguny (Giusti a Polo 2002); Rampazo a kol. (2008) zjišťovali komplexní složení prachových částic PM₁₀ emitovaných ze stejného zdroje a jejich podíl na znečištění ovzduší v Benátkách. Rossini a kol. (2010) při zjišťování vlivu emisí ze stejného zdroje, na obsah rizikových prvků v částicích PM₁₀, poukázali na (o 1-2 řády) vyšší obsah těchto prvků v částicích PM₁₀ na ostrově Murano než v blízkých obydlených oblastech (např. Benátky). Zhang a kol. (1999) ve Švédsku zjišťovali, zda vysoké koncentrace Pb v kořenech rostlin jsou vyvolány přirozeným zdrojem Pb (vlivem zvýšeného obsahu Pb minerálů v horninovém podloží), nebo antropogenní kontaminací (blízká sklárna emitující vysoké množství Pb do prostředí).

V 90. letech 20. století existovalo více než 120 zařízení produkujících olovnaté sklo v přibližně 20 zemích světa. Výrobky produkované těmito zařízeními obsahovaly až 35 % PbO (Lee a kol. 1997).

Zmíněné odpadní materiály (Tabulka 1) mohou ovlivňovat okolní prostředí, zejména půdní ekosystémy. Pro určení míry zatížení půd rizikovými prvky pocházejícími z těchto materiálů je nutné znát pozadřovou koncentraci těchto prvků v půdách. Tabulka 3 shrnuje údaje o koncentracích těchto prvků v půdách, které nebyly zatíženy průmyslovou kontaminací. Tyto údaje pochází z odborných prací, které se věnují průměrným pozadřovým koncentracím těchto prvků v půdách; rovněž jsou zde uvedeny hodnoty koncentrací v lokalitách, které byly použity jako kontrolní plochy při experimentech zjišťujících zatížení půd rizikovými prvky pocházejícími z diskutovaných odpadů.

Popis lokality	Sb (mg/kg)	Ba (mg/kg)	Pb (mg/kg)	Zn (mg/kg)	pH	zdroj
Průměrné pozadřové koncentrace	0,3 – 8,6	100 – 3000		10-100		Alloway (1995) Adriano (1986) Pierart a kol. (2015)
Průměrné koncentrace Pb a Zn			10	50		Lambert a kol. (1997)
kontrolní plocha, Francie	-	-	33	73	6,9	Waterlot a kol. (2013)
kontrolní plocha, severní Francie	-	-	10 - 15	25 - 30		van Ort a kol. (2006)
zemědělská půda, Francie	-	-	16	35		Fernandez a kol. (2007)
kontrolní plocha, Korea	-	-	13 - 25	67 - 80	5,3	Jung a Thornton (1996)
kontrolní plocha, ČR	0,5		15	60	7,8	Ash a kol. (2013)

Tabulka 3 Pozadřové koncentrace sledovaných prvků v půdách.

Tabulka 4 shrnuje údaje o výskytu sledovaných prvků v kontaminovaných půdách. V přehledu jsou uvedeny lokality, které byly kontaminovány zejména průmyslovou činností, nejčastěji vlivem působení uniklých diskutovaných odpadů.

popis lokality	Sb (mg/kg)	Ba (mg/kg)	Pb (mg/kg)	Zn (mg/kg)	pH	zdroj
střelnice ČR	0 – 60		100 – 4500	40-80	6,6 – 8,5	Ash a kol. (2013)
okolí zprac. Pb a Zn, Francie, zahrady			255 – 3215	523 - 4842	6,9 – 8,2	Waterlot a kol. (2013)
okolí zpracov. Pb a Zn, Francie, hřiště			103 - 3182	287 - 6439	6,7 – 7,9	Waterlot a kol. (2013)
okolí Pb-Zn dolů, Korea	-	-	2420 - 4600	3570 - 8300	5,6	Jung a Thornton (1996)
sedimenty Benátské laguny, Itálie	-	-	10 – 81	56 – 162		Giusti a Zhang (2001)
okolí bývalých Pb hutí, severní Francie	-	-	1060 - 2586	965 - 1767	5,8 – 8,5	Sobanska a kol. (2000)
lesní půda v bezp. okolí zprac. Pb odpadů, ČR		-	35 300		3,40 – 3,67	Ettler a kol. (2005 b)
lesní půda ve vzdál. okolí zprac. Pb odpadů, ČR		-	1126		3,41 – 3,69	Ettler a kol. (2005 b)
orná půda v okolí zprac. Pb odpadů, ČR		-	210 - 1233		4,43 – 5,62	Ettler a kol. (2005 b)
v okolí těžby a zprac. Sb	101 – 5045	-				He (2007)
zem. půda v blízkosti býv. metalurgických závodů, sev. Francie			100	411	6,6	Labanowski a kol. (2008)
půda kontaminovaná metalurgickými odpady, sev. Francie			11 - 517	28 - 2635		van Ort a kol. (2006)
zemědělské půdy kontamin. prům. vých. Německo		189 - 573	22 - 152	30 - 269	5,4 – 7,8	Manz a kol. (1999)
půda kontaminovaná MSWI FA, okolí Štrasburku Francie		359 - 394	27 - 42	76 - 159	8	Riehl a kol (2010)
bezprostřední okolí Pb a Zn dolů, Wales Velká Británie			4500 - 17000	800 – 10000		Johnson a Roberts (1978)
půda ovlivněná těžbou pyritu, Španělsko		290	375	276	3,5 – 3,9	Querol a kol. (2006)

popis lokality	Sb (mg/kg)	Ba (mg/kg)	Pb (mg/kg)	Zn (mg/kg)	pH	zdroj
orná půda v okolí těžby a zprac. Pb a Zn, Hunan Čína			46 - 8200	121 - 10947	4,7 – 7,9	Song a kol. (2009)
okolí Cu hutí Polsko			4 - 130	8 - 92	5,4 – 8,1	Kabala a Sigh (2001)
okolí Pb metalurgie, Příbram ČR			15 - 4705	333 - 8728	4,3 – 6,0	Vaněk a kol. (2005)

Tabulka 4 Koncentrace sledovaných prvků v kontaminovaných půdách.

Omezený počet prací se věnuje vlivům sklářské výroby na životní prostředí. Giusti a Polo (2002) mapovali obecný vliv skláren na životní prostředí, konkrétně na Benátskou lagunu v Itálii. Ve své práci popisují historii a současnost sklářské výroby na ostrově Murano poblíž Benátek; zde již ve 13. století bylo hlavní centrum výroby skla v Evropě. Podrobněji Giusti a Zhang (2001) zkoumali kontaminaci Benátské laguny těžkými kovy vlivem zmíněného sklářského průmyslu na ostrově Murano; konkrétně sedimentů, mořské vody a měkkýšů.

Kněsl a kol. (2010) zkoumal kontaminaci v okolí sklárny ve Světlé nad Sázavou, která vyráběla výrobky z olovnatého skla. V našem výzkumu byl použit odpadní popílek z elektrostatického filtru, který vykazoval značně odlišné složení od materiálu zkoumaného ve zmíněném experimentu (Kněsl a kol. 2010), kde se jednalo o odprach z látkového komínového filtru. Jejich výzkum byl zaměřen na kontaminaci těžkými kovy (Pb, Zn a Cu). Byla rovněž provedena sekvenční extrakční analýza – BCR pro určení speciace prvků. Většina Pb v půdách v okolí sklárny byla vázána na oxidy železa a manganu, zatímco Zn byl vázán především v málo mobilní formě (vazba na organické látky a sulfidy a residuální fázi) – Kněsl a kol. (2010).

V této disertační práci byla pro roční „*In situ*“ experiment zvolena lokalita Načetín v Krušných horách která byla také v minulosti vystavena průmyslové kontaminaci. Do půdních profilů v této lokalitě byl zakopán sklářský popílek. Po roční expozici bylo zjišťováno zatížení půdních horizontů vzorky aplikovaného sklářského popílku. V nezatížených vzorcích půd a rovněž ve vzorcích odebraných z bezprostředního okolí aplikovaných vzorků po roční alteraci byla provedena sekvenční extrakční analýza pro stanovení speciace a posouzení mobility sledovaných prvků (Ba, Sb, Zn a Pb).

2) Metodika

2.1) Odběr a analýza sklářského popílku

Sklářský popílek z elektrostatického filtru ze sklárny ve Světlé nad Sázavou (Obrázek P13) byl odebrán v červnu 2010 během demontáže výrobních linek produkujících olovnaté sklo. V této sklárně byl mj. produkován český křišťál – olovnaté sklo o obsahu 24 % PbO.

Odebraný sklářský popílek byl nejdříve přesítován pro odstranění malého množství velkých částic, např. zbytků skla. Granulometrie popílku byla stanovena systémem laserové difrakce (HELOS Particle Size Analysis WIDOX 5, Sympatec GmbH, Německo); operátor Doc. Zbyněk Engel, Ph.D. (KFGG PřF UK). Prvkové složení popílku bylo stanoveno pomocí metody ICP-MS (hmotnostní spektrometrie s opticky vázaným plazmatem; X Series 2, Thermo Scientific); operátoři: Prof. RNDr. Martin Mihaljevič, CSc. (ÚGMNZ PřF UK) a Doc. RNDr. Ladislav Strnad, Ph.D. (LGÚ PřF UK). Mineralogické složení popílku bylo semikvantitativně stanoveno metodou XRD (rentgenová difrakce; X'Pert Pro, PANalytical, B. V. Almelo) s podmínkami CuK α radiace, 40 kV, 30 mA, skenovací krok 0,05°/200s v rozmezí 3-70° 2 theta; operátoři Doc. Mgr. Petr Drahotka, Ph.D. a Mgr. Viktor Goliáš, Ph.D. (ÚGMNZ PřF UK). Mineralogie popílku byla dále sledována v elektronovém mikroskopu SEM vybaveném energiově disperzní spektrometrií EDS, která stanovila přítomné minerální fáze (mikroskop Tescan Vega, EDS detektor X-Max 50, Oxford Instruments, operátoři RNDr. Martin Racek, Ph.D. a Mgr. Kateřina Schlögllová (ÚPSG PřF UK). Ze sklářského popílku byla rovněž vyseparována těžká frakce (o hustotě větší než 2,5 g/cm³) pro lepší sledování těžkých minerálů s obsahem sledovaných rizikových prvků (separaci prováděl RNDr. František Veselovský, ČGS).

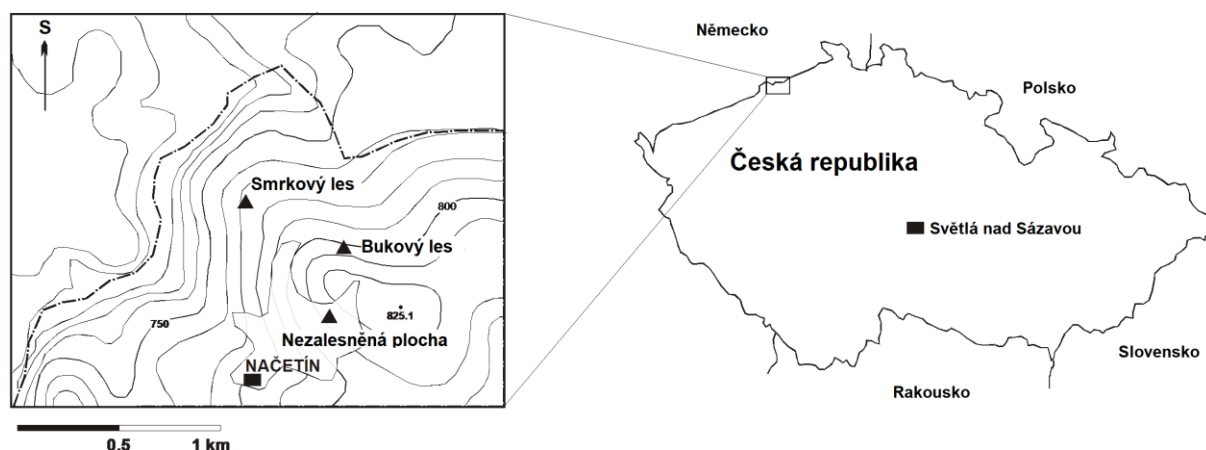
Správnost analýz prvkového stanovení (ICP-MS) vzorků popílků a půd byla kontrolována měřením koncentrace sledovaných prvků ve Standardních referenčních materiálech NIST 2711; NIST 2711a (Montana soil), výsledky jsou uvedeny v Příloze (Tabulka P1).

2.2) Odběr a analýza vzorků půdních profilů

Vzorky půd byly odebrány v říjnu 2010 z půdních sond, které byly vykopány po roční aplikaci popílku a rovněž pro stanovení celkového obsahu a speciace sledovaných prvků v nezatížených půdách. Jednalo se o tři lokality s různým vegetačním pokryvem na experimentální výzkumné ploše ČGS (smrkový a bukový les), resp. v jejím bezprostředním okolí (nezalesněná plocha). Tyto lokality se nacházejí poblíž obce Načetín v Krušných horách (Obrázek 1). Vzdálenost mezi jednotlivými lokalitami byla přibližně 500 m. Smrkový les (Obrázky P14 – 15) je tvořen přibližně 80 let starými smrkem (*Picea abies*). Bukový les (Obrázky P16 – 17) je převážně tvořen přibližně 130 let starými buky (*Fagus sylvatica*). V nezalesněném pokryvu (Obrázky P18 – 19) převažuje horská louka (Oulehle a Hruška 2005). Hlavním půdním typem byla kambisol a organický horizont těchto půd byl tvořen humusem typu mor. Všechny tyto lokality mají stejné klimatické podmínky; průměrná roční teplota 6,3 °C a průměrné roční srážky 842 mm (období 1991 – 2004). Na této ploše probíhá řada výzkumů týkajících se vlivu acidifikace půd, tato lokalita byla vystavena významné průmyslové kontaminaci v minulosti. Zejména se jednalo o vliv kyselých dešťů, které vznikaly v důsledku spalování hnědého uhlí s vyšším obsahem síry v několika okolních tepelných elektrárnách (např. Černý a Pačes 1995; Oulehle a Hruška 2005; Oulehle a kol. 2006, 2007). Kontaminaci této lokality Pb ve vztahu k jeho geochemické speciaci a izotopovému složení zjišťovali i Emmanuel a Erel (2002), kteří porovnávali lokalitu Načetín v Krušných horách s lokalitou Salačova Lhota na Českomoravské vrchovině.

Kochergina a kol. (2017) se na této lokalitě zabývali distribucí jednotlivých forem vybraných těžkých kovů (Pb, Zn, Cu) a As v lesních půdách. Pro podobné, vlivem průmyslu zasažené oblasti byla dříve (konec 80. let minulého století) navržena metoda pro odstranění kyselých svrchních horizontů, spočívající v odtěžení nejvíce kontaminované vrstvy půdy a následným opětovným zalesněním. V rámci experimentu Kocherginy a kol. (2017) byly jednotlivé půdní horizonty mechanicky přeskupeny. Po roční expozici byla porovnána distribuce jednotlivých forem zmíněných prvků v jednotlivých horizontech v původních a porušených vzorcích dvou typů lesních půd (smrkový a bukový porost) se zaměřením na mobilní a biologicky dostupné formy. Po mechanickém přeskupení půdy došlo k významnému růstu mobility sledovaných prvků, zejména olova a zinku, čímž se dříve navržený postup mechanického přeskupení půdních horizontů za účelem zvýšení hodnoty pH svrchních horizontů jeví jako kontraproduktivní.

Celkem bylo z těchto lokalit odebráno z 11 vzorků půdních horizontů; 4 vzorky z horizontů půdy smrkového lesa (Smrk A₀, Smrk A, Smrk B a Smrk C), 4 vzorky z horizontů půdy bukového lesa (Buk A₀, Buk A, Buk B a Buk C) a 3 vzorky z horizontů půdy nezalesněné louky (Louka A, Louka B a Louka C). Vzorky těchto půd byly vysušeny při laboratorní teplotě a následně přesítovány sítím o velikosti ok 2 mm a pro další stanovení byla používána pouze podsítná frakce.



Obrázek 1 Mapa experimentální lokality (upraveno podle Mihaljevič a kol. 2010).

Pro stanovení prvkového složení půd byly vzorky podrobeny celkovému rozkladu, postup byl modifikován podle Weisse a kol. (1983) následovně:

navážka 0,1 g suchého půdního vzorku v analytické jemnosti byla vložena do platinové misky a následně přidáno 10 ml HF a 0,5 ml HClO₄. Získaný roztok byl zahříván při teplotě 230°C do konce vývoje bílých dýmů. K tomuto roztoku bylo přidáno dalších 5 ml HF a 0,5 ml HClO₄. Roztok byl pak zahříván při teplotě 230°C do sucha. Obsah platinové misky byl převeden 2% HNO₃ do 50 ml odměrné baňky, která byla následně tímto roztokem 2% HNO₃ doplněna.

U podsítné frakce vzorků půd bylo stanoveno pH, kationtová výměnná kapacita, výměnná acidita a výměnný hliník podle Zbírala a kol. (1997) a Forests I.C.P. (2006). Hodnoty pH byly zjišťovány pomocí pH metru Schot Handylab 1. K titracím bylo použito automatického titrátoru Schott Titro line.

pH půdních vzorků:

1) pH (H₂O)

Ke 4 g suchého půdního vzorku ve 100 ml lahvičce bylo přidáno 20 ml deionisované vody. Vzniklá suspenze byla třepána po dobu jedné hodiny na třepačce a následně ponechána 30 minut usazovat. Hodnota pH získaného roztoku byla zjištěna pomocí pH metru.

2) pH (KCl)

K 7 g suchého půdního vzorku ve 30 ml lahvičce bylo přidáno 14 ml 1 N KCl. Vzniklá suspenze byla třepána po dobu jedné hodiny na třepačce a následně ponechána 30 minut usazovat. Hodnota pH získaného roztoku byla zjištěna pomocí pH metru.

Kationtová výměnná kapacita (CEC):

Ke 2,5 g suchého půdního vzorku v 50 ml lahvičce bylo přidáno 30 ml 0,1 M BaCl₂. Vzniklá suspenze byla třepána po dobu jedné hodiny na třepačce a poté byl vzniklý roztok opatrně přelit do 100 ml odměrné baňky. Tato procedura byla ještě dvakrát opakována a finálně byla odměrná baňka doplněna roztokem 0,1 M BaCl₂.

V první části získaného roztoku (50 ml) bylo zjištěno pH. Tento roztok byl následně titrován 0,05 N NaOH pomocí automatického titrátoru na hodnotu pH 8,2. Následně bylo přidáno 10 ml 1 N KF a po 30 minutách byl vzniklý roztok titrován 0,05 N HCl na hodnotu 8,2 použitím automatického titrátoru.

Druhá část původního roztoku (50 ml) byla použita pro stanovení koncentrací K⁺, Na⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, Mn²⁺, Fe³⁺, Al³⁺ pomocí ICP OES (optická emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem, iCAP 6500, Thermo Scientific; operátor: RNDr. Ondřej Šebek, Ph.D. (LGÚ PřF UK)).

Výměnná acidita (EA - exchangeable acidity)

$$EA = [(V_{NaOH} - V_{NaOHbl.}) * F * N * 100] / m$$

Kde

V_{NaOH} je objem 0,05 N NaOH použitého při titraci

V_{NaOHbl.} je objem 0,05 N NaOH použitého při titraci slepého vzorku

F je faktor (poměr původního a titrovaného roztoku) = 2

N je normalita NaOH

m hmotnost půdního vzorku

výměnný hliník E (Al)

$$E(\text{Al}) = (V_{\text{HCl}} * F * N * 100) / m$$

Kde

V_{HCl} je objem roztoku 0,05 N HCl použitého při roztoku

F je faktor (poměr původního a titrovaného roztoku) = 2

N je normalita HCl

m hmotnost půdního vzorku

Celkový obsah uhlíku byl stanoven metodou (RF CIR – odporová pec s infračervenou detekcí uhlíku, Eltra CS 530, operátorka: Ing. Věra Vonásková LGÚ PřF UK), anorganický obsah uhlíku byl stanoven metodou RF TIC (Eltra CS 500 TIC, operátorka: Ing. Věra Vonásková LGÚ PřF UK)

Obsah organického uhlíku byl stanoven jako rozdíl celkového a anorganického uhlíku.

Obsah síry byl stanoven metodou RF SIR (Eltra CS 530; operátorka: Ing. Věra Vonásková LGÚ PřF UK).

Vzorky půd byly zaříděny podle Munsellových tabulek (Munsell Soil Colour Charts), z jednotlivých půdních vzorků byly pomocí epoxidové pryskyřice vyrobeny zakryté nábrusy, které byly sledovány pomocí optické mikroskopie; operátorka Mgr. Šárka Šachlová, Ph.D. (ÚGMNZ PřF UK).

2.3) „In situ“ roční alterace popílku

Sklářský popílek byl v rámci „In situ“ experimentu vystaven roční expozici v půdách s různým vegetačním pokryvem na popsané výzkumné experimentální ploše ČGS.

Do vykopaných půdních sond, ze kterých byly odebrány vzorky půd, byly v říjnu 2010 aplikovány vzorky popílku, které zde byly vystaveny roční expozici. Vzorek popílku (0,5 g) byl zataven do dvojitého nylonového síťovinového sáčku s velikostí ok 1 μm . Pro posouzení mikrobiální aktivity v půdních profilech byly do každého půdního horizontu také aplikovány vzorky celulosy (6 g filtračního papíru), které byly také zataveny do stejných nylonových sáčků. Vykopané půdy z jednotlivých horizontů byly po aplikaci vzorků popílku a celulosy opatrně zakopány zpět ve správném pořadí. Po uplynutí jednoho roku byly nylonové sáčky se vzorky popílku a celulosy opatrně vyjmuty a zároveň byly odebrány vzorky půd

z bezprostředního okolí nylonových sáčků s popílkem pro posouzení zvýšení obsahu rizikových prvků v těchto půdách.

Tyto vzorky půd byly analyzovány stejným způsobem jako původní vzorky půd odebrané při aplikaci popílku.

Mikrobiální aktivita určená rozkladem celulosy:

Vyjmuté vzorky celulosy byly použity pro stanovení míry rozkladu, která byla stanovena spálením zbývajících filtračního papíru (bylo porovnáno množství popela vzniklého spálením původního a alterovaného vzorku celulosy). Na mikrobiální aktivitu je usuzováno podle míry rozkladu celulosy (CDR), která byla stanovena podle ztráty hmotnosti v % (Frouz a kol. 2001; Drewnik 2006).

U vyjmutých vzorků alterovaného popílku byla nejdříve stanovena ztráta hmotnosti

$$\text{ztráta hmotnosti}(\%) = \frac{m_{FA} - (m_{Br} - m_{B0})}{m_{FA}} \cdot 100$$

Kde

m_{FA} je hmotnost původního popílku (g)

m_{B0} je hmotnost prázdného nylonového vnitřního sáčku (g)

a m_{Br} je hmotnost vyjmutého nylonového vnitřního sáčku se zbývajícím popílkem (g)

Vzorky alterovaného popílku byly analyzovány stejným způsobem jako vzorek původního sklářského popílku.

2.4) Sekvenční extrakční analýza vzorků půd

Oba vzorky půd (původní i vystavené „*In situ*“ experimentu) byly analyzovány pomocí BCR sekvenční extrakční analýzy pro stanovení jednotlivých forem speciálně sledovaných rizikových prvků. Postup vychází z práce Raureta a kol. (1999), postup pro IV. krok této analýzy vychází z práce Sutherlanda a kol. (2002):

1 g suchého vzorku půdy byl vložen do 100 ml centrifugační lahvičky

I. krok (výměnná frakce) :

40 ml 0,11 M CH_3COOH bylo přidáno do centrifugační lahvičky s půdním vzorkem a následně byla lahvička 16 hodin třepána při laboratorní teplotě. Poté byla pevná fáze od kapalně oddělena pomocí centrifugace (3000 g po dobu 20 minut). Získaný roztok nad usazeným půdním vzorkem byl přelit do další 100 ml centrifugační lahvičky.

II. krok (redukovatelná frakce) :

40 ml 0,5 M $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ bylo přidáno do lahvičky s půdním vzorkem z předchozího kroku a opět byla lahvička 16 hodin třepána při laboratorní teplotě. Poté byla pevná fáze od kapalně oddělena pomocí centrifugace (3000 g po dobu 20 minut). Získaný roztok nad usazeným půdním vzorkem byl přelit do další 100 ml centrifugační lahvičky.

III. krok (oxidovatelná frakce) :

10 ml 30 % H_2O_2 (s ustálenou hodnotou pH na 2-3) bylo přidáno do lahvičky s půdním vzorkem z druhého kroku. Následně byla lahvička po dobu jedné hodiny zahřívána na hodnotu $85 \pm 2^\circ\text{C}$. Poté bylo postupně přidáváno dalších 10 ml H_2O_2 . Získaný roztok byl dále zahříván po dobu jedné hodiny při $85 \pm 2^\circ\text{C}$. Při této teplotě byl pak roztok dále zahříván, až jeho objem poklesl na cca 1 ml. K tomuto objemu bylo na závěr přidáno 50 ml 1 M $\text{CH}_3\text{COONH}_3$. Lahvička s tímto roztokem byla opět 16 hodin třepána při laboratorní teplotě. Poté byla pevná fáze od kapalně oddělena pomocí centrifugace (3000 g po dobu 20 minut). Získaný roztok nad usazeným půdním vzorkem byl přelit do další 100 ml centrifugační lahvičky.

IV. krok (residuální frakce)

K půdnímu vzorku ze třetího kroku byly přidány 3 ml deionisované H_2O , 7,5 ml 6 M HCl a 2,5 ml 14 M HNO_3 .

Správný postup provádění sekvenčních extrakčních analýz byl ověřen použitím certifikovaného referenčního materiálu BCR 483 (sewage sludge amended soil); výsledky jsou uvedeny v Příloze (Tabulka P1).

2.5) Laboratorní loužení popílku

2.5.1) Loužení jednoduchými organickými kyselinami

Vzorek popílku (1 g) byl vystaven čtyřem loužicím médiím; roztoku kyseliny octové, citronové a šťavelové o koncentracích 500 μM a také deionisované vodě jako kontrolnímu médiu. Postup byl upraven podle Ettlera a kol. (2009); poměr L/S byl 10, tedy 10 ml loužicího média přidaného k 1 g vzorku popílku. Kontaktní čas se pohyboval od 0,5 po 1440 hodin (0,5; 1; 2; 12; 24; 48; 168; 360; 720 a 1440 hodin). Loužení probíhalo v centrifugačních polypropylenových zkumavkách (15 ml) na třepačce při cca 150 otáčkách za minutu při laboratorní teplotě ve tmě.

2.5.2) Extrakce rizikových prvků pomocí EDTA a HNO_3

Postup vychází z experimentu Garrabrantse a Kossona (2000), kde jsou navrženy optimální podmínky pro extrakci rizikových prvků pomocí chelatačního činidla EDTA;

50 mM EDTA, kontaktní čas 48 hodin a poměr L/S = 100

Pro extrakci rizikových prvků pomocí HNO_3 byly použity tyto podmínky;

HNO_3 (pH = 2), kontaktní čas 48 hodin a poměr L/S = 100

Extrakce probíhaly v centrifugačních polypropylenových zkumavkách (15 ml) na třepačce při cca 150 otáčkách za minutu při laboratorní teplotě ve tmě.

Extrakce pomocí těchto kyselin byly použity při extrakci původního odpadního popílku i alterovaného po ročním „*In situ*“ experimentu z 11 půdních profilů

2.5.3) pH statické loužení podle Evropské normy (prEN 14997:2004)

Postup vychází z uvedené evropské normy prEN (14997:2004).

Pro dosažení předepsaného poměru kapalné a pevné fáze L/S = 10 bylo uvažováno:

- navážení 3,0 g vzorku popílku do 50 ml uzavíratelné centrifugační zkumavky,
- přidavek 27 ml deionisované vody,
- přidavek 2 ml činidla o vypočítané koncentraci,
- postupný přidavek 1 ml činidla o různých koncentracích a malých objemech v průběhu testu pro udržení požadované hodnoty pH.

Norma předepisuje minimální rozmezí 8 jednotek pH. Pro tento test bylo zvoleno rozmezí pH 3 – 10. Spodní hranice byla uvažována jako simulace popílku ve velmi kyselém půdním prostředí a vrchní hranice odpovídá přirozenému pH popílku při smísení s 30,0 ml deionisované vody.

Norma předepisuje roztoky HNO_3 a NaOH o různých koncentracích 0,1 – 5 M pro zvyšování resp. snižování hodnoty pH a pro její udržení požadované hodnoty.

V experimentu byly použity roztoky:

HNO_3 o koncentracích 0,25; 0,5; 2,5; 7,2 a 14,4 M

NaOH o koncentracích 1 a 5 M (tyto roztoky byly použity ojediněle, pokud hodnota pH klesla pod požadovanou hodnotu).

Test probíhal 48 hodin, uzavřené centrifugační zkumavky byly po tuto dobu třepány na třepačce při cca 150 otáčkách za minutu při laboratorní teplotě ve tmě.

pH bylo měřeno v časech t_{0h} , t_{4h} , t_{44h} a t_{48h} , výkyvy hodnot pH byly v těchto časech korigovány přidavkem malého množství uvedených roztoků (především HNO_3 a ojediněle NaOH) k udržení požadované hodnoty pH.

Po dokončení experimentu byla pevná fáze oddělena centrifugací (4000g po dobu 5 minut) a po vysušení podrobena analýze XRD. U kapalně fáze byla stanovena koncentrace sledovaných prvků pomocí analýzy ICP-MS.

2.6) Posouzení nebezpečnosti prvku pro životní prostředí

Pro posouzení mobility sledovaného prvku není zdaleka dostatečné znát jeho celkový obsah v prostředí; nejedná se o spolehlivý faktor, který by charakterizoval mobilitu daného prvku a jeho chování v půdách (např. Prokop a kol. 2003).

Nebezpečnost prvků pro životní prostředí závisí především na jeho mobilitě. Mobilita prvků v závislosti na jejich speciaci byla určena pomocí výše uvedené BCR extrakční analýzy, která pomáhá specifikovat vazbu prvků v půdě mezi 4 základní frakce:

- I. frakce, tzv. výměnná představuje prvky ve formě volných iontů a také frakci vázanou na karbonáty.
- II. frakce tzv. redukovatelná představuje formu prvků sorbovanou na oxidy a hydroxidy železa a manganu
- III. frakce, tzv. oxidovatelná představuje formy prvků vázané na organickou hmotu
- IV. frakce tzv. residuální představuje pevně vázanou formu prvků vázanou na silikáty

Při loužení uvedeným postupem však nemusí nastat vždy rovnováha mezi daným činidlem a louženou fází a některé fáze se mohou dostávat do roztoku během celého loužení. Obsah vybraného prvku ve výluhu je pak určován kinetikou (tj. dobou realizace loužení dané látky). V tomto případě nelze odkazovat např. na přítomnost kovu v karbonátech, ale uvádíme pouze obsah kovu vyloužený daným činidlem. Typickým příkladem je rozpouštění sulfidů, jsou-li obsaženy v louženém vzorku.

Metodu sekvenční extrakční analýzy použili např. Waterlot a kol. (2013) při speciaci kontaminantů v městských půdách v okolí bývalých závodů na zpracování Pb a Zn ve Francii. Pro číselné vyjádření nebezpečnosti daného prvku definoval Perin a kol. (1985) tzv. hodnotu RAC – Risk Assessment Code. Tento údaj představuje procento výměnné a karbonáty vázané frakce (I. Frakce sekvenční extrakční analýzy) a celkového obsahu prvku v půdě. Podíl prvku v I. frakci pod 1 % nepředstavuje žádné riziko. Podíl prvku v mobilní frakci v rozmezí 1 – 10 % představuje nízké riziko, podíl prvku v mobilní frakci 11 – 30 % představuje střední riziko, zmíněný podíl v rozmezí 31 – 50 % představuje vysoké riziko, a pokud je mobilní frakce prvku v obsahu nad 50 %, potom tento prvek představuje velmi vysoké riziko pro životní prostředí. Tento údaj je využíván pro posuzování rizikovosti kontaminace sedimentů těžkými kovy (Jain 2004; Singh a kol. 2005; Nemati a kol. 2011). Rovněž byl také použit pro posouzení rizikovosti kontaminantů v půdách (Rodríguez a kol. 2009).

3) Výsledky a diskuse

3.1) Složení sklářského popílku

Tabulka 5 prezentuje prvkové a fázové složení sklářského popílku. Prvkové složení bylo stanoveno metodou ICP-MS, semikvantitativní obsah hlavních minerálů byl stanoven metodou XRD a obsah prvků ve formě jejich oxidů byl stanoven pomocí silikátové analýzy.

prvek	obsah (mg/kg)	Minerál	obsah (%)	oxid	obsah (%)
Ba	67 063 ± 262	kalcit (CaCO_3)	86	CaO	38,97
Sb	31 428 ± 213	witherit (BaCO_3)	7	CO_2	32,55
Zn	13 321 ± 555	senarmontit (Sb_2O_3)	4	BaO	7,64
Er	6 240 ± 160	křemen (SiO_2)	2	SiO_2	7,12
Fe	1 445 ± 17			Sb_2O_3	3,18
Pb	788 ± 60			K_2O	2,26
Rb	46,2 ± 0,9			H_2O^+	1,98
Mn	33,1 ± 4,0			Na_2O	1,92
Eu	16,0 ± 0,8			ZnO	1,78
Cr	14,9 ± 3,8			H_2O^-	1,08
Ni	12,8 ± 0,4			Al_2O_3	0,61
				MgO	0,30
				FeO	0,09
				Fe_2O_3	0,03
				TiO_2	0,03
				P_2O_5	0,03
				MnO	0,01
				Součet	99,58

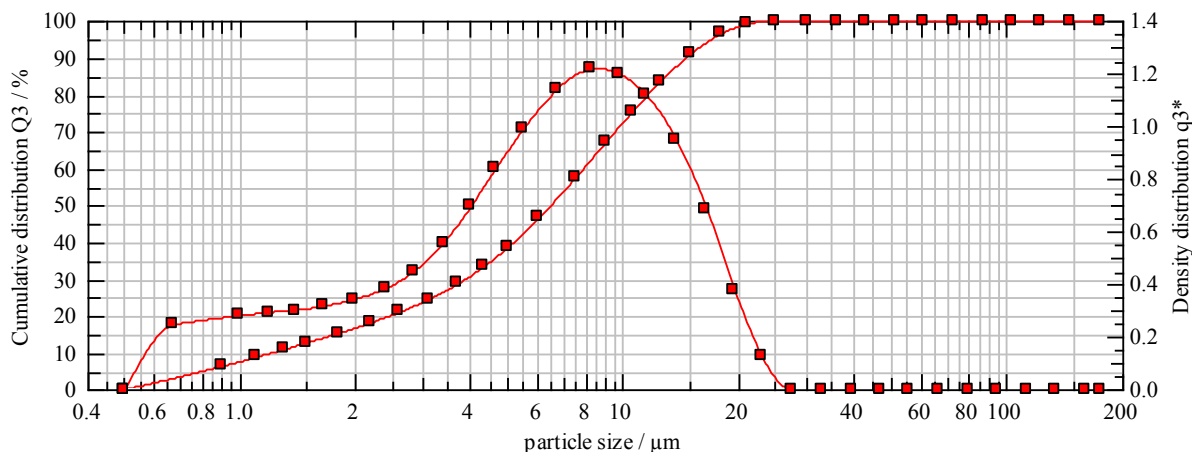
Tabulka 5 Prvkové a fázové složení sklářského popílku.

Ve sklářském popílku bylo rovněž detekováno malé množství zinkitu (semikvantitativní množství nebylo metodou XRD stanoveno pro jeho nízký obsah). Žádné minerály Pb nebyly detekovány XRD analýzou. Obsažené minerály byly pozorovány pomocí metody EDS/SEM, výsledky jsou uvedeny v Příloze (Obrázky P4a – P5c zobrazují původní sklářský popílek a Obrázky P9a – P9b zobrazují tento popílek po vyseparování těžké frakce – o hustotě větší než $2,5 \text{ g/cm}^3$).

Silikátová analýza prokázala vysoký obsah CaO a CO_2 , což koresponduje s vysokým obsahem kalcitu, který byl stanoven pomocí XRD analýzy jako hlavní přítomný minerál. Další relativně vyšší obsahy BaO, SiO_2 a Sb_2O_3 rovněž odpovídají dalším minerálům, které detekovala a jejichž obsah semikvantitativně stanovila analýza XRD.

Granulometrie sklářského popílku

Jedná se o velice jemnozrnný materiál, který podle analýzy neobsahuje částice větší než 25 μm a podíl nejvíce zastoupených částic má velikost 8 μm (Obrázek 2).



Obrázek. 2 Granulometrie popílku.

Podle evropského právního předpisu (Směrnice 69/493/EHS) a podle vyhlášky č. 379/2000 Sb., je olovnaté sklo rozlišováno na vysoce olovnatý křišťál (obsah PbO 30 % a více) a olovnatý křišťál (obsah PbO 24% a více).

Olovnaté sklo, které bylo vyráběno ve sklárně ve Světlé nad Sázavou, svým obsahem PbO (24 %) tedy odpovídalo olovnatému křišťálu (podle informačních materiálů bývalé společnosti, jejíž výrobky byly zhotoveny právě z olovnatého křišťálu). Do suroviny pro výrobu křišťálového skla se dále přidávají barnaté sloučeniny, např. BaCO_3 ; obsah Ba v surovině (vyjádřený jako BaO) bývá do 5 %. K čerení – zlepšení světelné propustnosti skloviny se přidává Sb_2O_3 a k odbarvování také Er_2O_3 (Kirsch a kol. 2003).

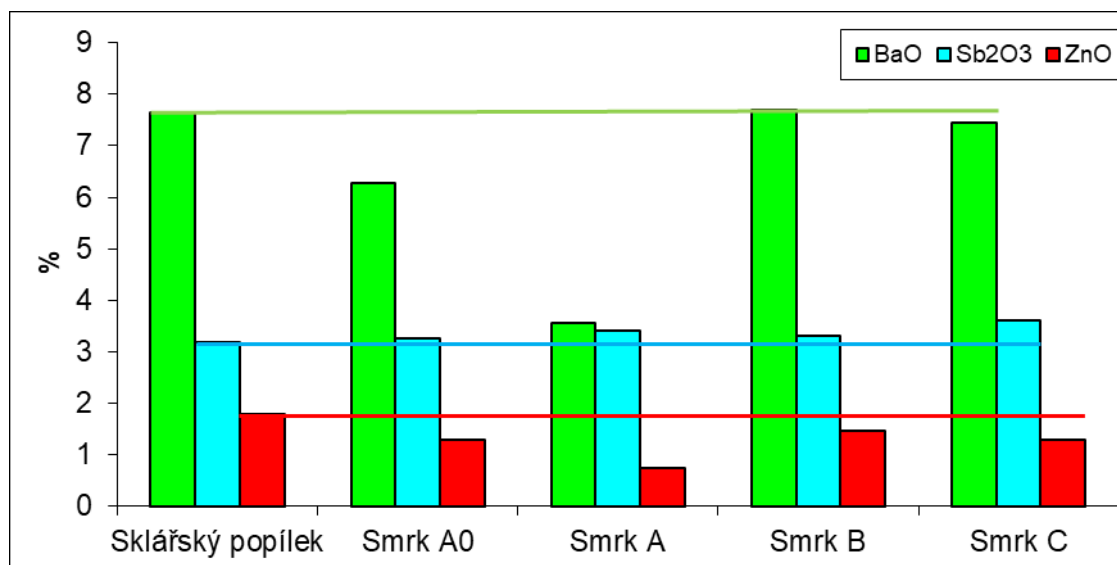
Podle legislativy lze tento materiál zařadit podle Katalogu odpadů (vyhláška č. 93/2016) mezi skupinu katalogu odpadů č. 10 Odpady z tepelných procesů, podskupinu č. 10 11 Odpady z výroby skla a skleněných výrobků. V této podskupině se jedná o název druhu odpadu č. 10 11 15 Pevné odpady z čištění spalin obsahující nebezpečné látky.

Toto katalogové označení již značí nebezpečný odpad. Vyhláška (č. 294/2005 Sb.), která stanovuje podmínky ukládání odpadů na skládky, rovněž hodnotí odpady podle vyluhovatelnosti, které jsou vyhodnocovány podle ČSN EN 12547-4 (83 8005). Předmětného sklářského popílku se týkají parametry obsahu Ba, Pb, Zn a hodnoty pH.

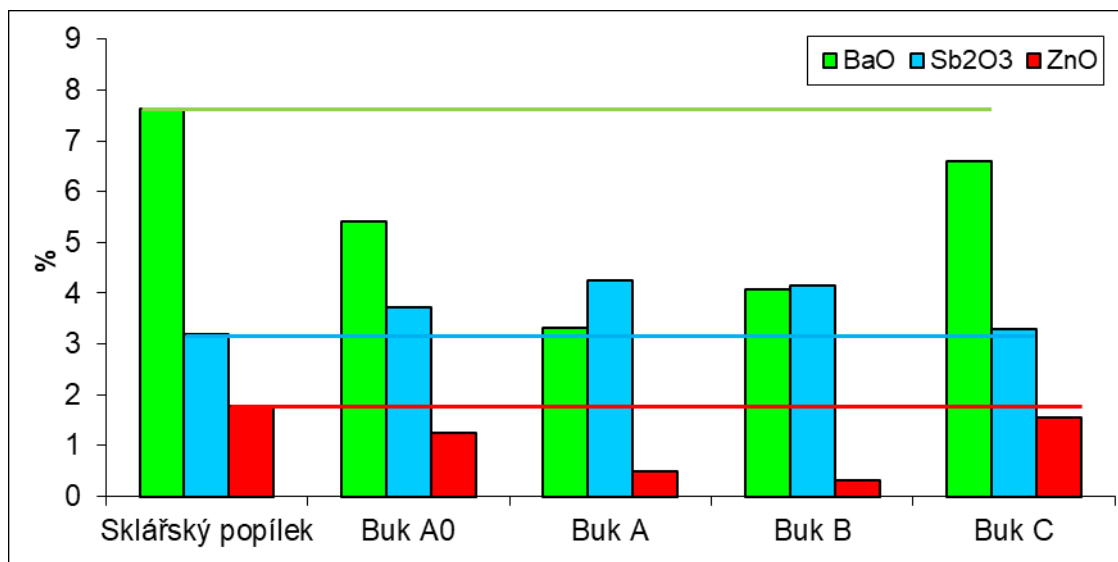
U sklářského popílku použitého v tomto experimentu byl očekáván větší obsah Pb; popílek však obsahoval vysoké obsahy dalších prvků. Obsah Sb v tomto popílku přesahuje zjištěné

obsahy tohoto prvku v jiných typech odpadů uvedených v Tabulce 1 (tomuto prvku byla dříve věnována menší pozornost a jeho obsah nebyl v uvedených odpadech často stanovován). Rovněž obsah Ba ve zkoumaném popílku byl velmi vysoký a řádově přesahoval zjištěné obsahy v uvedených odpadech. Vysoký obsah Zn odpovídá poměrně širokému rozmezí jeho obsahu v odpadech uvedených v Tabulce 1. Hodnoty pH těchto odpadů bývají obvykle výrazně alkalické v důsledku jejich úpravy. U sklářského popílku je vysoká hodnota pH způsobena přítomností alkalických tavidel ve sklářském kmeni.

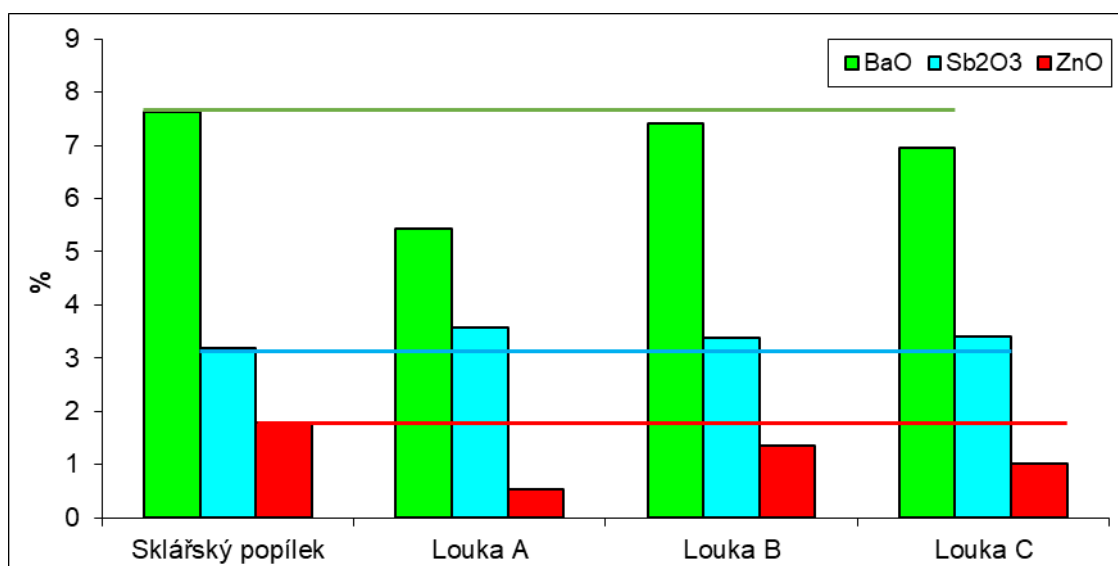
Silikátová analýza původního a alterovaného sklářského popílku stanovila obsah sledovaných prvků ve formě jejich oxidů (Obrázky 3a – 3c). Tyto obrázky prezentují změnu obsahu oxidů prvků Ba, Sb a Zn v původním vzorku sklářského popílku a v alterovaných vzorcích sklářského popílku, které byly vyjmuty z jednotlivých horizontů. Oxidy Pb nebyly pro relativně nízký obsah tohoto prvku ve sklářském popílku pomocí silikátové analýzy stanovitelné. V případě alterace sklářského popílku v půdě smrkového lesa je patrný pokles Ba v obou svrchních horizontech. Ve spodních horizontech je obsah tohoto oxidu srovnatelný s jeho obsahem v původním popílku. K poklesu ZnO došlo ve všech horizontech, nejvíce v A horizontu. Obsah Sb_2O_3 zůstává ve všech horizontech srovnatelný s obsahem v původním popílku. V případě alterace popílku v půdě bukového lesa došlo ve všech horizontech k poklesu obsahu BaO, zejména v horizontech A a B. V případě obsahu Sb_2O_3 došlo v těchto zmíněných horizontech k mírnému nárůstu, což může být vysvětleno oxidací přítomného Sb. Obsah ZnO klesal ve všech horizontech, zejména v horizontech A a B podobně jako v případě BaO.



Obrázek 3a Obsah BaO, Sb_2O_3 a ZnO (hmotnostní %) - porovnání původního popílku a popílku alterovaného v různých horizontech půdy smrkového lesa.



Obrázek 3b Obsah BaO, Sb₂O₃ a ZnO (hmotnostní %) – porovnání původního popílku a popílku alterovaného v různých horizontech půdy bukového lesa.



Obrázek 3c Obsah BaO, Sb₂O₃ a ZnO (hmotnostní %) – porovnání původního popílku a popílku alterovaného v různých horizontech půdy na nezalesněné ploše.

V případě alterace popílku v půdě na nezalesněné ploše došlo k poklesu BaO ve svrchním horizontu, v dalších horizontech byl pokles málo významný. Obsah Sb₂O₃ byl ve všech horizontech srovnatelný s obsahem v původním sklářském popílku. Mírné nárůsty obsahu tohoto oxidu mohou být vysvětleny oxidací přítomného Sb podobně jako při alteraci sklářského popílku v půdě bukového lesa. Obsah ZnO klesal ve všech horizontech, největší pokles byl zaznamenán ve svrchním horizontu.

3.2) Půdní vlastnosti

Tabulka 6a prezentuje základní fyzikálně chemické parametry studovaných neexponovaných půd. Ze vzorků půdních horizontů byly připraveny zakryté nábrusy, které byly pozorovány optickým mikroskopem. Skeny a mikrofotografie jsou uvedeny v Příloze. Obrázek P1 zobrazuje mikrofotografie půdních horizontů z půdy smrkového lesa, Obrázek P2 zobrazuje mikrofotografie půdních horizontů z půdy bukového lesa a Obrázek P3 zobrazuje mikrofotografie půdních horizontů z půdy nezalesněné plochy. V Tabulce 6b jsou uvedeny základní fyzikálně chemické parametry exponovaných půd.

Lokalita horizont (hloubka cm)	pH	BC cmol⁺/kg	CEC cmol⁺/kg	BS %	EA cmol⁺/kg	E (Al) cmol⁺/kg	C_{celk} %	S_{celk} mg/kg
<i>smrkový les</i>								
A ₀ (0 – 5)	3.2	10.1	48.2	21.0	17.3	6.5	30.7	2405
A (5 – 10)	3.3	7.2	37.3	19.3	13.1	3.7	17.4	1785
B (10 – 20)	3.7	2.0	25.9	7.6	7.9	3.5	4.4	716
C (20 +)	4.0	0.7	9.3	7.6	2.9	0.6	1.8	500
<i>bukový les</i>								
A ₀ (0 – 5)	3.4	20.1	53.5	37.5	16.3	3.6	37.3	3493
A (5 – 10)	3.3	11.6	45.6	25.5	15.3	4.5	33.1	3420
B (10 – 20)	3.6	4.2	27.9	15.2	9.1	3.6	6.5	669
C (20 +)	4.2	1.1	12.9	8.9	3.8	1.4	2.6	429
<i>nezalesněná plocha</i>								
A (0 – 5)	4.3	8.4	30.5	27.6	7.9	3.7	8.3	895
B (5 – 15)	4.4	3.1	21.0	14.8	5.8	2.8	5.9	648
C (15 +)	4.3	1.3	12.7	10.4	3.5	1.4	0.8	177

Tabulka 6b Vlastnosti půdních horizontů v monitorovaných lokalitách (exponované půdy).
*BC – bazické kationty; CEC – kationtová výměnná kapacita; BS – bazická saturace;
 EA výměnná acidita; E (Al) – výměnný hliník.*

Všechny zkoumané půdní horizonty představují kyselé půdní prostředí s nejnižšími zaznamenanými hodnotami pH v organických horizontech. Ve všech půdních profilech byl rovněž zaznamenán nárůst hodnoty pH s hloubkou. Tento trend je obecně pozorován v půdním prostředí (Alloway 1995).

Průměrné hodnoty pH půdního prostředí rostly v tomto pořadí:

půda ve smrkovém lese 3,76

půda v bukovém lese 3,98

půda na nezalesněné louce 4,37.

Lokalita horizont (hloubka cm)	pH	Munsell		Barva	BC cmol⁺/kg	CEC cmol⁺/kg	BS %	EA cmol⁺/kg	E (Al) cmol⁺/kg	C_{celk} %	S_{celk} mg/kg	CDR %	Ztráta hmotnosti %
		označení barvy	odstín/ intenzita										
<i>smrkový les</i>													
A ₀ (0 – 5)	3,4	7,5 YR	2,5/2	vel. tm. hnědá	9,2	25,5	36,1	11,8	3,6	47,6	3289	85,5	17,6
A (5 – 10)	3,5	7,5 YR	3/2	tmavě hnědá	3,7	34,3	10,8	19,2	9,5	25,5	2810	13,5	35,2
B (10 – 20)	3,7	7,5 YR	5/8	silně hnědá	1,2	18,7	6,6	10,2	6,2	6,2	624	15,5	10,9
C (20 +)	4,5	7,5 YR	6/6	červeně žlutá	0,1	5,2	3,0	2,8	2,5	3,2	491	6,0	10,5
<i>bukový les</i>													
A ₀ (0 – 5)	3,7	7,5 YR	2,5/2	vel. tm. hnědá	18,1	31,0	58,3	10,0	1,6	42,9	3971	-	21,0
A (5 – 10)	3,7	7,5 YR	2,5/3	vel. tm. hnědá	4,2	24,6	14,3	13,0	6,3	7,3	637	47,5	30,8
B (10 – 20)	4,0	7,5 YR	4/3	hnědá	1,1	26,4	4,1	13,4	9,7	4,3	632	6,7	28,6
C (20 +)	4,6	10 YR	7/6	žlutá	0,2	7,0	3,0	3,6	2,9	3,8	527	2,4	11,1
<i>nezalesněná plocha</i>													
A (0 – 5)	4,2	7,5 YR	3/2	tmavě hnědá	2,7	24,2	11,0	12,2	7,7	7,1	733	92,4	17,9
B (5 – 15)	4,4	7,5 YR	7/8	červeně žlutá	1,2	19,1	6,2	9,4	7,3	3,9	449	38,3	12,4
C (15 +)	4,5	10 YR	7/6	žlutá	0,2	11,2	1,7	5,9	3,9	1,9	188	16,6	14,7

Tabulka 6a Vlastnosti půdních horizontů v monitorovaných lokalitách (původní neexponované půdy).

Munsell – Munsellovy tabulky (*Munsell Soil Colour Charts*) *BC* – bazické kationty; *CEC* – kationtová výměnná kapacita; *BS* – bazická saturace; *EA* výměnná acidita; *E (Al)* – výměnný hliník; *CDR* – rozklad celulosy (*cellulose decomposition rate*).

Emmanuel a Erel (2002) zjistili pH půdy v Načetíně v rozmezí 2,9 – 4,1 (3,1 pro organický horizont, 2,9 A horizont, 3,8 B horizont a 4,1 C horizont).

V exponovaných půdách po ročním experimentu byly zaznamenány pouze mírně snížené hodnoty pH. CEC byla srovnatelná ve všech půdních horizontech a pohybovala se v rozmezí 5,2 - 31 cmol⁽⁺⁾/kg, přičemž nejvyšší hodnoty byly zaznamenány v organických profilech půdních horizontů. V exponovaných půdách došlo ke zvýšení hodnot CEC; tento nárůst byl nejvíce patrný ve svrchních půdních horizontech. Tyto nárůsty nebyly způsobeny očekávaným zvýšením obsahem vápníku, který pocházel z rozpuštěného kalcitu obsaženého ve vzorku popílku (tento jev byl pozorován pouze u několika horizontů), ale spíše vyšším obsahem hliníku, který byl pozorován ve všech exponovaných horizontech. Tato situace může být vysvětlena změnami ve vodním režimu a v půdní struktuře, které vznikly vykopáním půdních sond. Podobná situace byla popsána v podobném experimentu, který se zabýval uvolňováním arsenu do půdního prostředí v důsledku alterace arsenopyritu (Mihaljevič a kol. 2010). Průměrná bazická saturace půdního výměnného systému klesala v pořadí:

půda v bukovém lese 19,9 %

půda ve smrkovém lese 14,1 %

půda na nezalesněné louce 6,3 %.

Změny v průměrné bazické saturaci byly minimální v případě obou lesních půd (buk 21,8 %, smrk 13,9 %), k velkému nárůstu však došlo v případě exponované půdy na nezalesněné ploše (nárůst na 17,6 %). Celkový obsah uhlíku byl podobný v původních i exponovaných vzorcích půd. Nejvyšší obsah uhlíku byl pozorován ve vrchních horizontech lesních půd. V žádné půdě nebyl zaznamenán žádný anorganický uhlík. V případě obsahu síry se jedná o obdobnou situaci jako v případě celkového uhlíku.

Ztráta hmotnosti vzorků popílku se pohybovala v rozmezí 11 – 35 % (průměrná hodnota pro každý půdní horizont). Nejvyšší hodnoty úbytku byly zaznamenány ve svrchních horizontech; v A horizontu ve smrkovém lese (35 %) a v horizontech A (31 %) a B (29 %) v bukovém lese. Nejnižší poklesy hmotnosti byly pozorovány v nejspodnějších profilech obou lesních půd (oba případy 11 %). V rámci horizontů půdy na nezalesněné ploše nebyla zaznamenána významnější změna v úbytcích hmotnosti (rozmezí 12 – 18 %). Značný rozdíl ve ztrátách hmotnosti mezi lesními půdami a nezalesněnou plochou lze vysvětlit nižší hodnotou pH a rovněž vyšším obsahem organického uhlíku v obou lesních půdách. Pouze v případě B horizontu v bukovém lese se jedná o výjimku, kde byl zaznamenán nízký obsah organického

uhlíku, ale vysoká hodnota ztráty hmotnosti. Nejvyšší hodnota mikrobiální aktivity neznamená nejvyšší ztrátu hmotnosti vzorku popílku; například nejvyšší hodnota mikrobiální aktivity byla zaznamenána ve svrchním A horizontu půdy s nezalesněným vegetačním pokryvem (92 % rozkladu vzorku celulosy) a v tomto horizontu byla zároveň pozorována nízká ztráta hmotnosti (18 %).

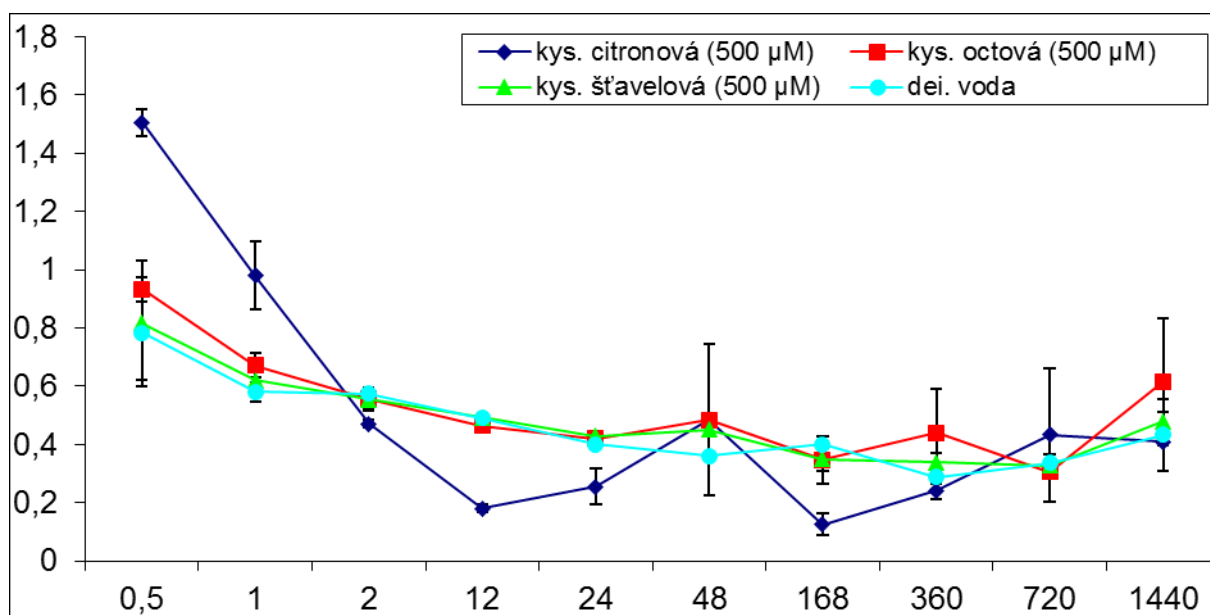
Kabala a Singh (2001) zjišťovali kontaminaci půd v okolí Cu hutě v Polsku, kde zaznamenali široké rozmezí hodnot pro CEC 2 – 77 cmol(+)/kg. Vaněk a kol. (2005) zjistili v Příbramských kontaminovaných půdách hodnoty CEC, které bylo srovnatelné s načetínskými půdami 11 – 29 cmol(+)/kg.

3.3) Loužící experimenty

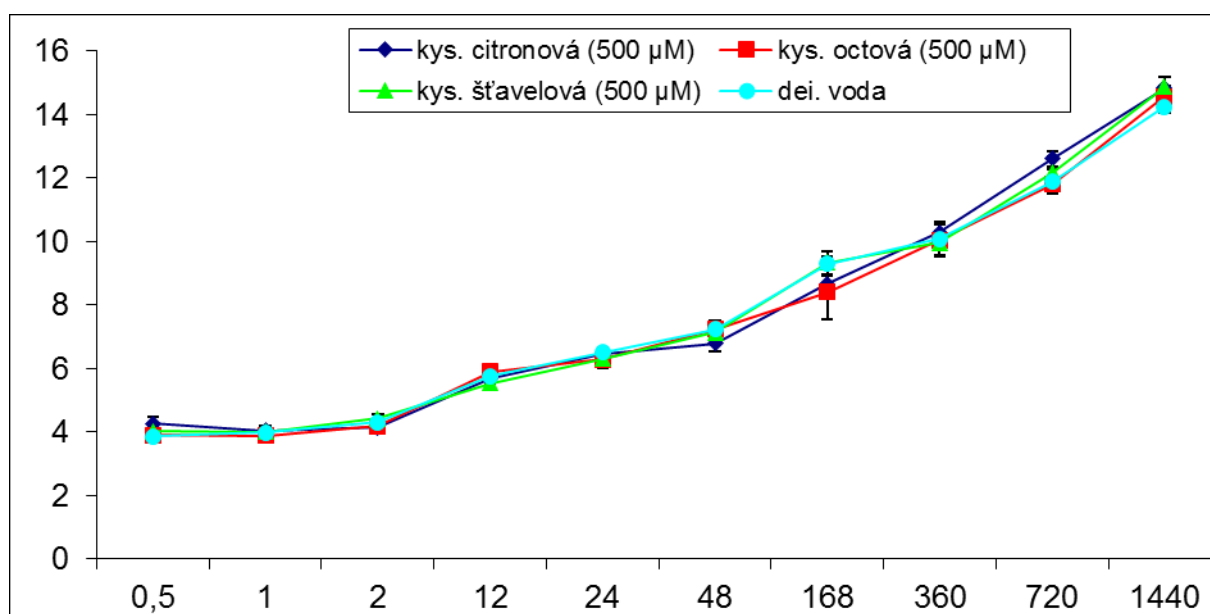
3.3.1) Loužení popílku v jednoduchých organických kyselinách

Časový průběh loužení studovaného popílku kyselinami šťavelovou, citronovou, octovou a deionisovanou vodou jsou znázorněny na Obrázcích 4a – 4d. Z chemických látek přítomných v půdním prostředí mají velký vliv na rozpouštění kovů a tím i na jejich mobilitu organické nízkomolekulární kyseliny, z nichž nejvýznamnější je patrně kyselina citronová (Ettler a kol. 2004). Mezi další nízkomolekulární organické kyseliny, které se v půdách obvykle vyskytují, patří kyselina octová, mravenčí, jablečná a šťavelová (Jones 1998). Ettler a kol. (2005c) také zkoumali vliv vysokomolekulárních organických kyselin (huminové a fulvokyseliny) na uvolňování těžkých kovů z metalurgických odpadů.

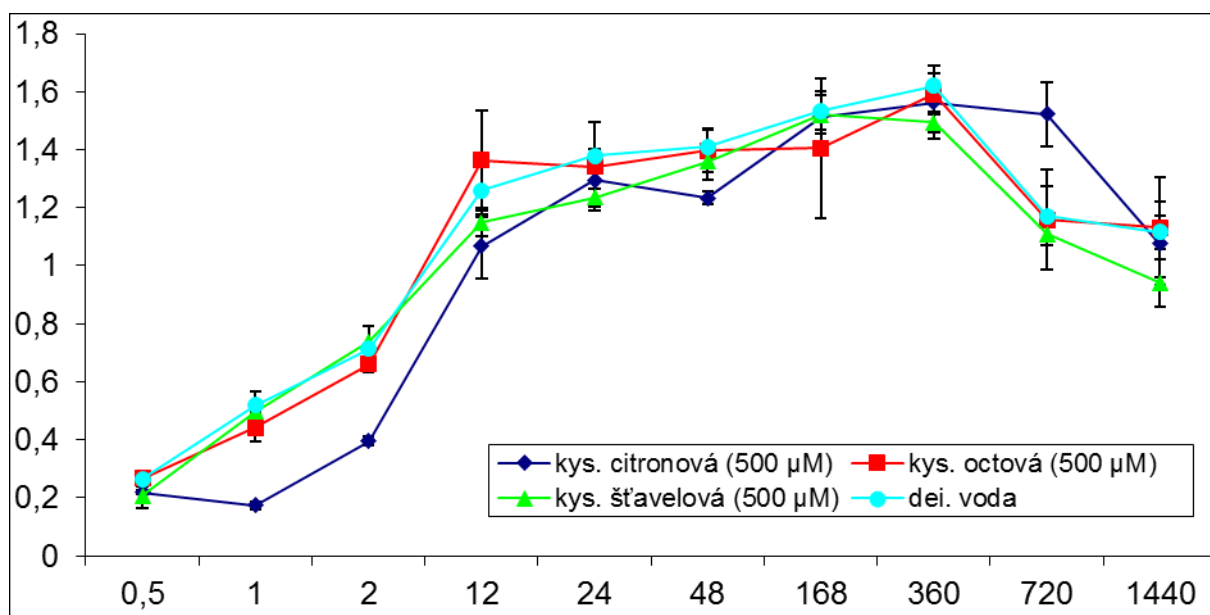
Pro simulaci vyluhování sledovaných těžkých kovů ze sklářského popílku v půdním prostředí byly vybrány jednoduché organické kyseliny v koncentracích, ve kterých se běžně vyskytují v půdním prostředí (Jones 1998). Nízkomolekulární organické kyseliny jsou v půdním prostředí vylučovány kořeny rostlin, nebo produkovány mikrobiální aktivitou (Fox a Comerford 1990).



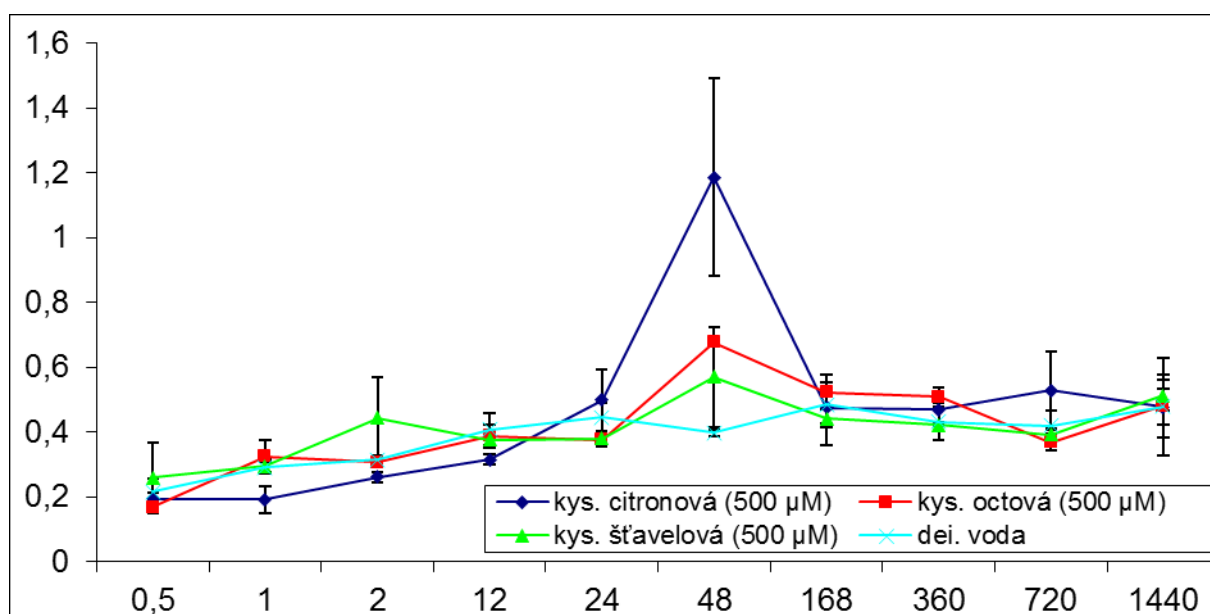
Obrázek 4a Loužení Zn z popílku v roztocích organických kyselin v různých časech (mg/l)



Obrázek 4b Loužení Sb z popílku v roztocích organických kyselin v různých časech (mg/l).



Obrázek 4c Loužení Pb z popílku v roztocích organických kyselin v různých časech (mg/l).



Obrázek 4d Loužení Ba z popílku v roztocích organických kyselin v různých časech (mg/l)

Po provedených experimentech nebyly pozorovány velké rozdíly mezi jednotlivými organickými kyselinami ani mezi organickými kyselinami a destilovanou vodou. Původně očekávaný největší vliv kyseliny citronové jako v práci Ettlera a kol. (2009) nebyl pozorován. Z popílku byl nejvíce vyluhován Sb (z hodnot kolem 4 mg/l až na hodnotu kolem 14 mg/l). Chování tohoto prvku je však rozdílné oproti zbývajícím těžkým kovům; v roztoku je antimon přítomen ve formě anionu (SbO_3^-), nikoliv ve formě jednoduchého kationu. Vyluhování Pb a Zn bylo pomalejší, koncentrace těchto prvků ve výluhu nepřesáhla koncentraci 2 mg/l,

přičemž nebyly pozorovány velké rozdíly mezi různými časy vyluhování. Podobná situace byla pozorována i v případě Ba; vzhledem k jeho nejvyššímu obsahu ze sledovaných prvků byl očekáván i relativně vysoký obsah tohoto prvku ve výluhu. Koncentrace vylouženého Ba však nepřesahovala koncentraci 1 mg/l. Pomalé vyluhování všech prvků bylo pravděpodobně způsobeno vysokým pH sklářského popílku a tedy i výsledného výluhu. Vysoká zásaditost sklářského popílku vysvětluje i skutečnost, že nebyl pozorován žádný rozdíl mezi destilovanou vodou a organickými kyselinami, jejichž velmi nízká koncentrace nemohla ovlivnit pH prostředí loužení.

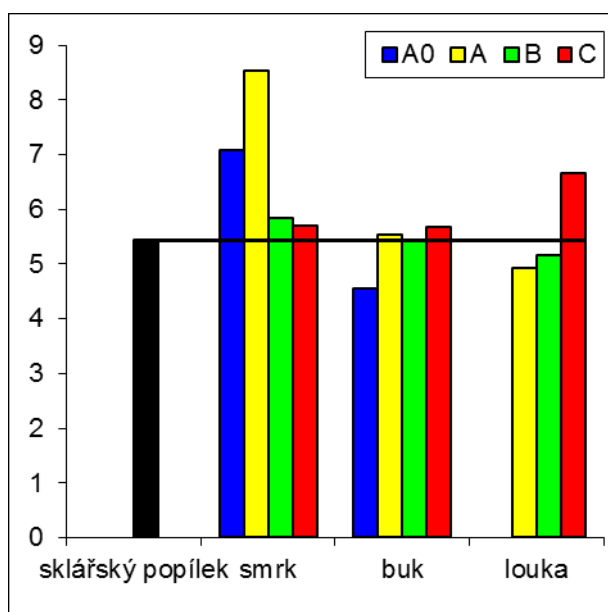
Vyluhování odpadního popílku ze sekundárního zpracování Pb jednoduchými organickými kyselinami zkoumali Ettler a kol. (2009); (prvky Cd, Zn a Pb, 500 μ M kyseliny octová, oxalová, citronová). Vyluhování Cd, Zn, Pb a As z olovené strusky zkoumali Ettler a kol. (2004) ve vyšší koncentraci kyseliny citronové (8 a 20 mM). Vyšší koncentrace kyseliny mravenčí, jantarové, šťavelové a citronové (1 a 10 mM) pro vyluhování Zn z důlní hlušiny použili Burckhard a kol. (1995).

3.3.2) Extrakce Pb, Zn, Ba a Sb z původního a alterovaného popílku v EDTA a HNO₃

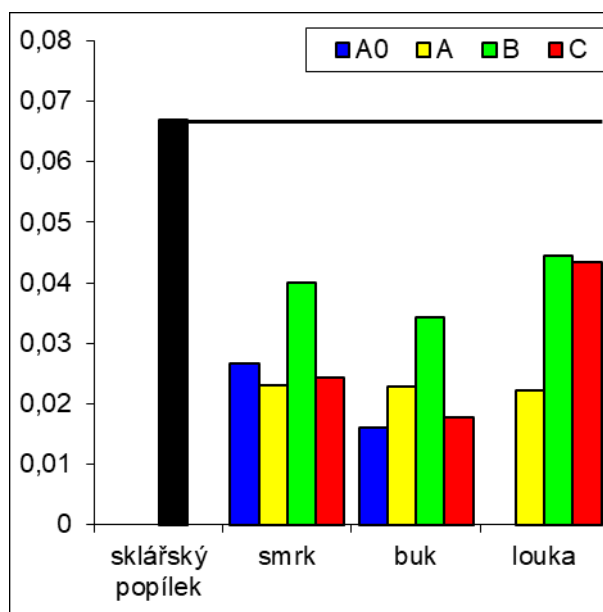
Postup vychází z experimentu Garrabrantse a Kossona (2000), kteří zkoumali extrakci vybraných rizikových prvků pomocí chelatačního extrakčního činidla EDTA. V tomto experimentu byl použit popílek z tepelné elektrárny MSWI FA a také kontaminované půdy. Tito autoři použili extrakci EDTA jako alternativní způsob stanovení mobilní frakce rizikových prvků místo extrakční analýzy. V experimentu použili vyšší poměr L/S (50 – 100) a různou dobu kontaktu popílku, resp. půdy s extrakčním činidlem (18 – 48 hodin) a také různou koncentraci EDTA (50 – 150 mM). Po vyhodnocení experimentů autoři navrhli optimální podmínky pro stanovení mobilní frakce rizikových prvků (50 mM EDTA, kontaktní čas 48 hodin a poměr L/S = 100), které byly použity i v našem experimentu.

Koncentrace Pb, Zn, Ba a Sb vylouženého pomocí EDTA z původního sklářského a alterovaného popílku jsou znázorněny na Obrázcích 5a – 8a. V případě loužení Pb (Obrázek 5a) bylo z popílku alterovaného ve svrchních horizontech půdy smrkového lesa vylouženo větší množství Pb než z původního popílku, rozdíly mezi koncentrací vylouženého Pb z alterovaných popílků z ostatních lokalit a původním popílkem byly méně významné (méně zvýšená koncentrace byla zaznamenána v případě popílku alterovaného v nejspodnějším horizontu půdy nezalesněné plochy). Zinek (Obrázek 6a) byl z alterovaných popílků ze všech

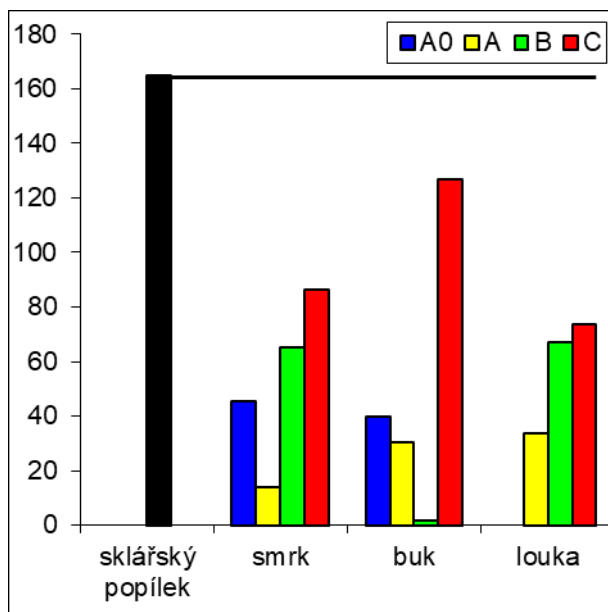
lokalit vyloužen ve výrazně nižších koncentracích než z původního popílku. Poklesy byly patrné především ve svrchních horizontech všech lokalit a v případě alterovaného popílku z B horizontu bukového lesa byla koncentrace vylouženého Zn minimální. Z porovnání množství vylouženého Ba z původního a alterovaných vzorků popílku (Obrázek 7a) je patrný pokles ve vylouženém množství v alterovaných popílcích z A horizontu smrkového lesa a ve všech horizontech bukového lesa s výjimkou nejspodnějšího, v ostatních případech došlo k malým poklesům ve vylouženém množství. V případě Sb (Obrázek 8a) naopak došlo k vyloužení větší koncentrace při porovnání s původním popílkem ve svrchních horizontech všech lokalit, nárůst byl nejvíce patrný v B horizontu bukového lesa. Z výsledků tohoto loužení vyplývá, že sloučeniny Zn a Ba obsažené ve sklářském popílku byly v půdním prostředí mobilizovány tak, že při následujících experimentech vykazují tyto prvky nižší koncentrace ve výluzích. V alterovaných popílcích došlo k transformaci sloučenin Pb a Sb, které se staly více loužitelnými. Při alteraci v půdním prostředí došlo k rozpuštění části přítomného kalcitu, čímž se částice se sloučeninami Pb a Sb staly přístupnějšími pro EDTA.



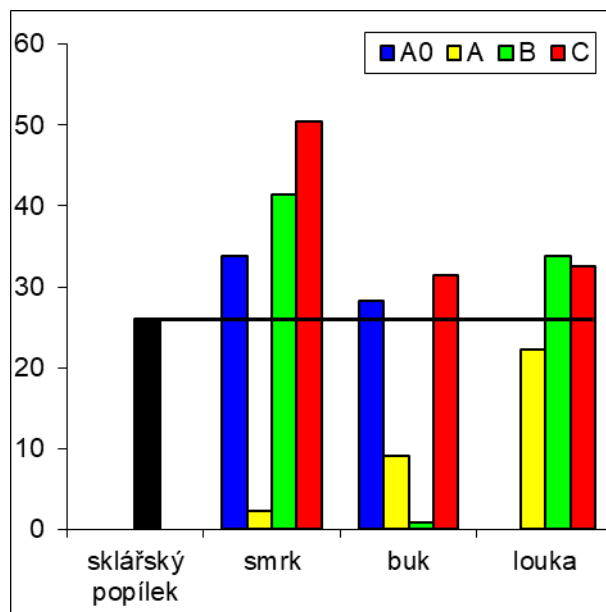
Obrázek 5a Extrakce Pb ze sklářského popílku 0,05 M EDTA; L/S = 100 (mg/l).



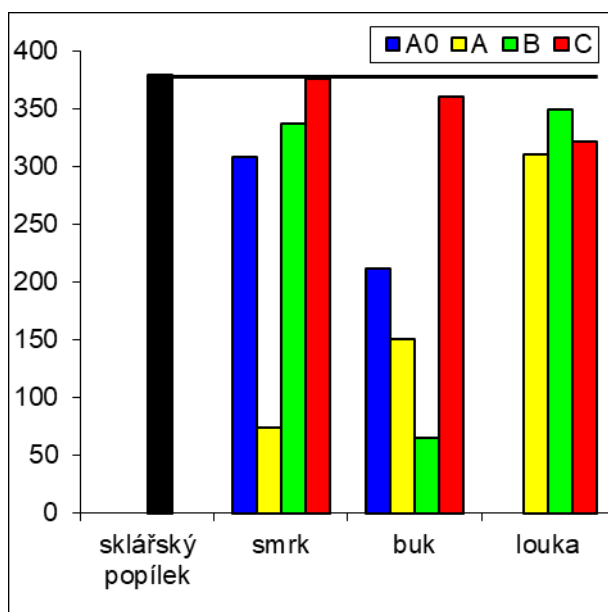
Obrázek 5b Extrakce Pb ze sklářského popílku HNO₃ (pH = 2), L/S = 100 (mg/l).



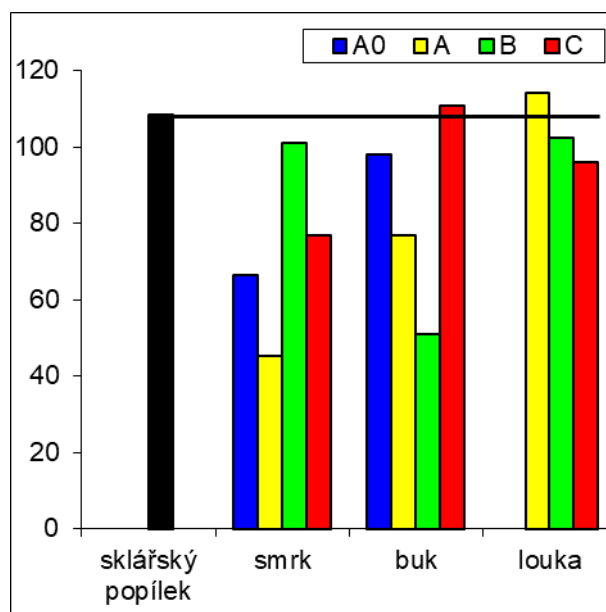
Obrázek 6a Extrakce Zn ze sklářského popílku 0,05 M EDTA; L/S = 100 (mg/l).



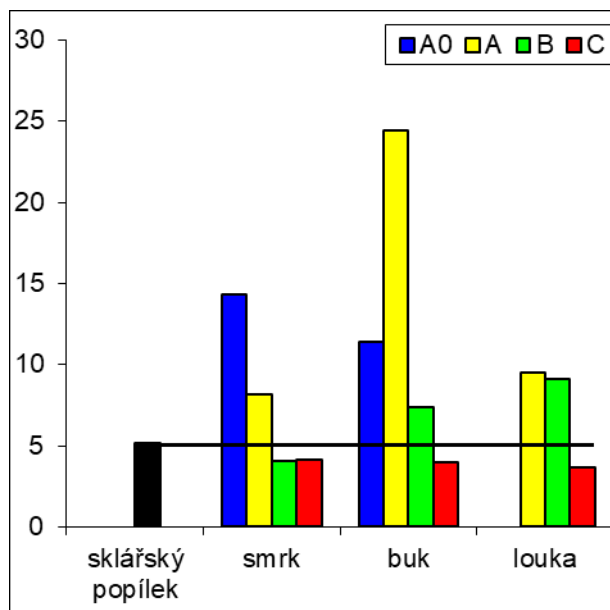
Obrázek 6b Extrakce Zn ze sklářského popílku HNO₃; (pH = 2); L/S = 100 (mg/l).



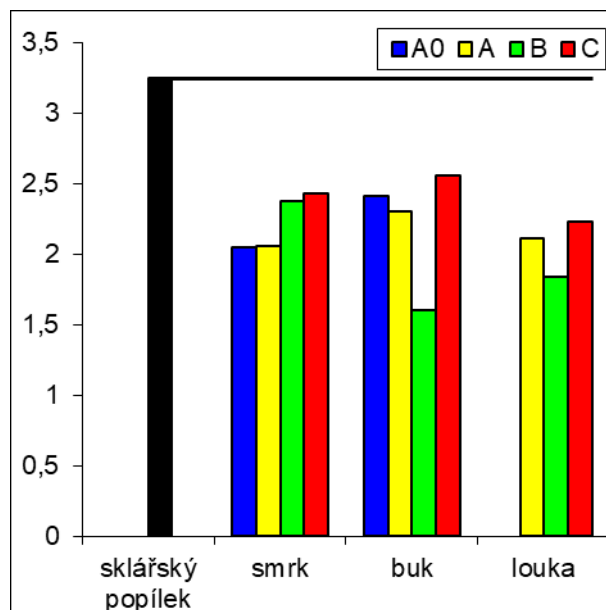
Obrázek 7a Extrakce Ba ze sklářského popílku 0,05 M EDTA; L/S = 100 (mg/l).



Obrázek 7b Extrakce Ba ze sklářského popílku HNO₃ (pH = 2); L/S = 100 (mg/l).



Obrázek 8a Extrakce Sb ze sklářského popílku 0,05 M EDTA; L/S = 100 (mg/l).



Obrázek 8b Extrakce Sb ze sklářského popílku HNO₃ (pH = 2); L/S = 100 (mg/l).

Vzorky původního a sklářského popílku byly také louženy v HNO₃ o pH 2 (Obrázky 5b – 8b). Vyloužené koncentrace sledovaných prvků jsou vždy nižší než v případě loužení v EDTA (v případě Sb je vyloužena řádově nižší koncentrace a v případě Pb byla vyloužena koncentrace nižší o dva řády). Vyloužená koncentrace Pb (Obrázek 5b) byla v alterovaných vzorcích popílku ze všech lokalit nižší než v původním sklářském popílku. Vyloužená koncentrace Zn (Obrázek 6b) z alterovaných vzorků popílku byla v některých případech vyšší než koncentrace vyloužená z původního popílku (zejména z alterovaných popílků ze všech horizontů z půdy smrkového lesa s výjimkou A horizontu). Z alterovaných popílků z horizontů A půdy smrkového lesa a z A a B půdy bukového lesa byla vyloužená koncentrace Zn zcela minimální. Při loužení Ba (Obrázek 7b) došlo k menším změnám ve vyloužené koncentraci při porovnání původního a alterovaných vzorků popílku. K největším poklesům ve vyloužené koncentraci Ba došlo v případě alterovaného popílku z horizontů půdy smrkového lesa a z B horizontu půdy bukového lesa. V případě loužení Sb (Obrázek 8b) došlo k menšímu poklesu ve vyloužené koncentraci Sb ze vzorků alterovaného popílku ze všech lokalit. Tento pokles byl nejvíce patrný u alterovaných popílků z B horizontů půd bukového lesa a nezalesněné plochy. Nízké obsahy vyloužených prvků roztokem v HNO₃ byly způsobeny její neutralizací kalcitem přítomným v původním sklářském popílku.

Fangueiro a kol. (2002) zkoumali vliv EDTA (detaily jsou uvedeny v Tabulce 2) pro extrakci těžkých kovů z kontaminovaného sedimentu (mj. Pb). EDTA je nejčastěji používanou extrakční látkou, která má extrahovat tu část mobilní formy kovu, která je biodostupná.

Hong a kol. (2000) zjišťovali extrakci těžkých kovů (Pb, Zn, Cu a Cr) z popílku ze spalovny komunálního odpadu mj. pomocí EDTA. Kompletační kyseliny jsou užívány pro stabilizaci těchto popílků, neboť těžké kovy jsou vázány do nerozpustných chelátů. V tomto experimentu autoři zjišťovali různé koncentrace EDTA (detaily jsou uvedeny v Tabulce 2); nejvyšší extrakce vyjádřená v % extrahovaného kovu, byla dosažena při nejvyšší koncentraci (EDTA = 3 %), a sice 60 - 100 % Pb a 50 - 100 Zn %. Bylo zjištěno, že vliv EDTA na extrakci těžkých kovů je téměř nezávislý na pH (experiment probíhal v rozmezí pH 3 - 9).

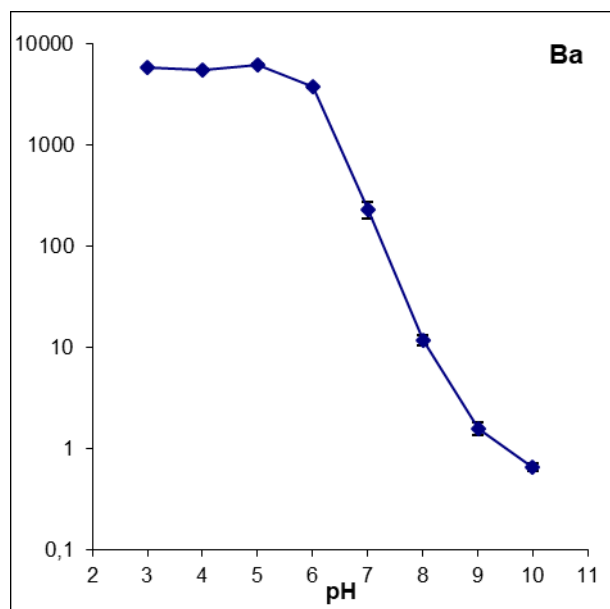
V experimentu Labanowského a kol. (2008) byl porovnáván vliv EDTA a kyseliny citronové na extrakci těžkých kovů z kontaminované půdy. Volné ionty kovů mohou být v půdním prostředí zachyceny širokou škálou látek, např. organickou hmotou, oxidy a hydroxidy železa a manganu, silikáty, fosfáty a karbonáty. Část kovů může být mobilizována při gravitačním průchodu půdním prostředím (např. ve formě koloidních částic). Organické kyseliny mohou představovat tu část mobilní frakce kovu, která je dostupná pro biotu. Kontaminovaná půda se nalézala v severní Francii, jednalo se o zemědělsky využívanou oblast v blízkosti bývalých metalurgických závodů. Experiment probíhal při $L/S = 10$ a o koncentracích 0,05 M EDTA a 0,1 M kyseliny citronové. Tyto extrakční činidla byly rovněž použity pro extrakci těchto prvků v nekontaminované půdě. Výsledky ukázaly, že EDTA bylo silnější extrakční činidlo, než kyselina citronová; v případě Zn bylo extrahováno 52, resp. 44 % a v případě Pb bylo extrahováno 91, resp. 35 %.

3.3.3) pH statické loužení sklářského popílku podle normy prEN 14997

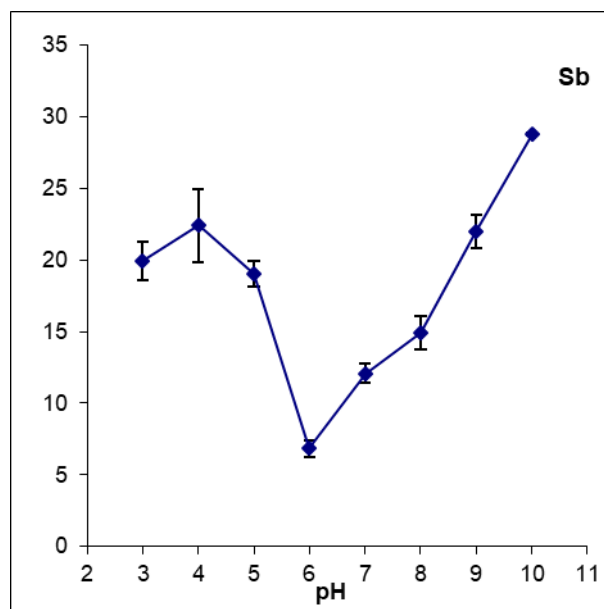
Na obr. 9a – 9e je znázorněn průběh pH statického loužení sklářského popílku podle evropské technické normy pr EN 14997 (48 hodinové loužení v roztocích o pH 3 – 10).

Při pH statickém vyluhování bylo nejvíce vyluhovaným prvkem Ba; v oblasti kyselého pH (3 – 5) byla nejvyšší vyloužená koncentrace Ba téměř 6300 mg/l při pH = 5. Koncentrace vylouženého Ba od pH = 6 (3800 mg/l) výrazně klesá a v oblasti zásaditého pH došlo k vyloužení jen cca 10 mg/l Ba (Obrázek 9a). Antimon jako metaloid vykazoval při loužení od ostatních těžkých kovů odlišné chování a přes jeho vysoký obsah ve sklářském popílku (přes 3 %) bylo vylouženo jen do 30 mg/l s maximy v zásadité oblasti pH (9 – 10), kdy bylo vylouženo 22 – 29 mg/l Sb a potom v kyselé oblasti pH (3 – 5), kdy bylo vylouženo 19 – 22

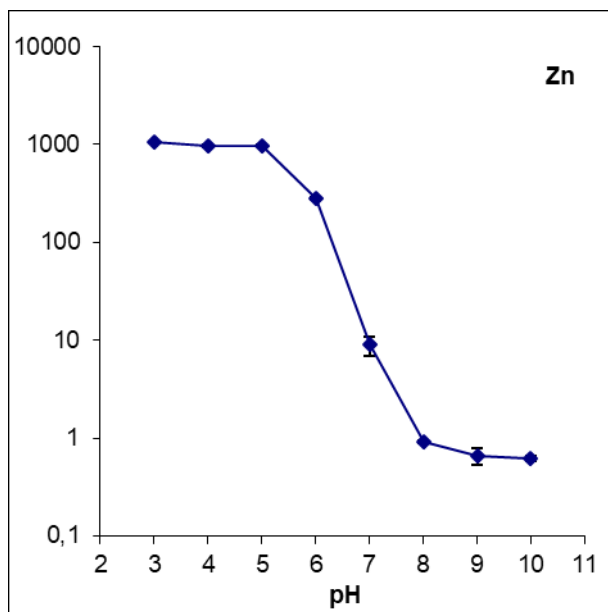
mg/l Sb (Obrázek 9b, zde nebylo pro malé rozdíly ve vylouženém Sb v závislosti na pH použito logaritmické měřítko pro vyjádření koncentrace). Ettler a kol. (2010a) zjistili, že z odpadního popílku z příbramské Pb hutě bylo vylouženo méně než 1 % Sb při neutrálních podmínkách. Vítková a kol. (2009) při provádění pH statického loužení zjistili vyšší podíl vylouženého Sb ze stejného materiálu v kyselé oblasti pH (3 – 4). Podobná situace byla pozorována i v našem experimentu, kdy relativně velké množství Sb bylo vylouženo v kyselé oblasti pH (3 – 4) a rovněž pak v zásadité oblasti pH (9 – 10). Toto zjištění plně koresponduje se zjištěním Hu a kol. (2017), kteří popisují nejvyšší mobilitu Sb v těchto oblastech pH. Vyluhování Zn představovalo podobnou křivku jako v případě Ba; nejvíce Zn bylo vylouženo v kyselé oblasti pH (3 – 5), kdy bylo vylouženo více než 1000 mg/l Zn. Při pH 6 rovněž došlo k poklesu vyloužené koncentrace Zn (280 mg/l) a k minimálnímu vyloužení došlo v zásadité oblasti pH (8 – 10), kde bylo množství vylouženého Zn do 1 mg/l (Obrázek 9c). Olovo představovalo odlišné vyluhování; koncentrace Pb nejprve stoupala v oblasti kyselého pH (3 – 5) z 21 na 32 mg/l, v oblasti neutrálního pH dochází k prudkému poklesu v koncentracích vylouženého Pb, které mírně narůstá v oblasti zásaditého pH; při pH 10 bylo vylouženo 1,3 mg/l Pb (Obrázek 9d). Podobný průběh loužení jako Pb vykazovalo i Er. Koncentrace tohoto prvku v popílku byla 6200 mg/kg, z popílku bylo vylouženo maximálně téměř 250 mg/l při nejnižší hodnotě pH (Obrázek 9e).



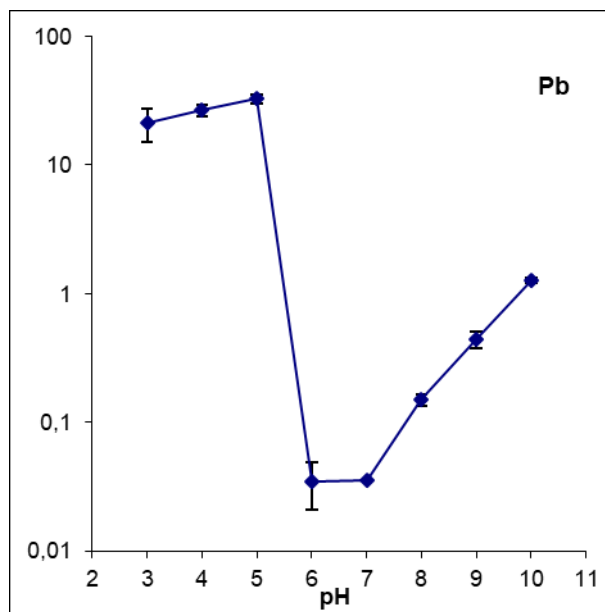
Obrázek 9a pH statické loužení Ba ze sklářského popílku (mg/l).



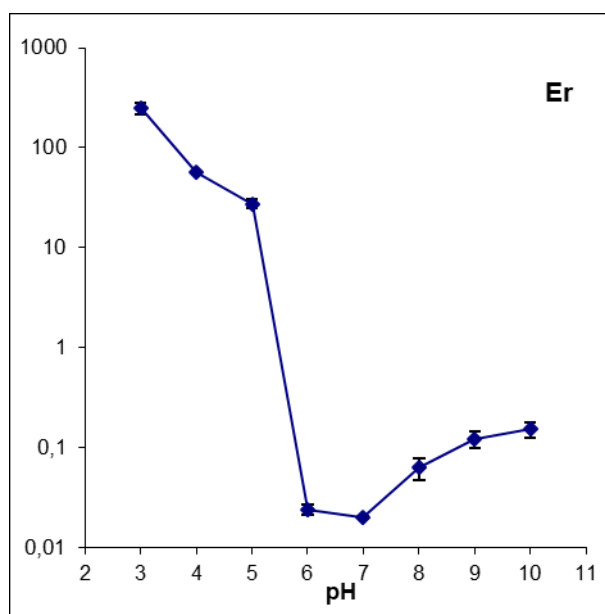
Obrázek 9b pH statické loužení Sb ze sklářského popílku (mg/l).



Obrázek 9c pH statické loužení Zn ze sklářského popílku (mg/l).



Obrázek 9d pH statické loužení Pb ze sklářského popílku (mg/l).



Obrázek 9e pH statické loužení Er ze sklářského popílku (mg/l).

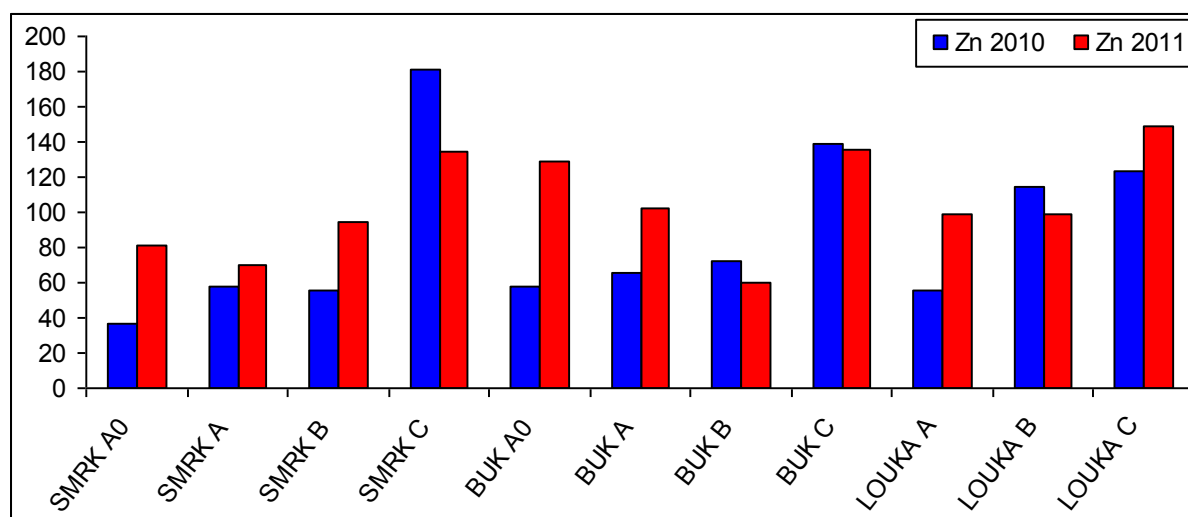
3.4) Distribuce sledovaných prvků v půdách

Celkové obsahy Ba, Pb, Sb a Zn v půdách před a po „*In situ*“ experimentu jsou znázorněny na Obrázcích 10a – 10d. Porovnání obsahu pouze mobilních forem těchto prvků je znázorněno na Obrázcích 11a – 11d. Obrázky 12a – 12d prezentují obsahy jednotlivých speciálních forem těchto prvků v půdách.

3.4.1 Zinek

Relativně velké obsahy Zn byly pozorovány již v původních, neexponovaných půdách (Obrázek 10a). Tato skutečnost je způsobena průmyslovým znečištěním sledované oblasti v minulosti (např. Oulehle a kol. 2006). Nejvyšší celkové obsahy Zn byly pozorovány v nejspodnějších horizontech ve všech sledovaných půdách, a to v jejich původních i exponovaných vzorcích. Avšak nejvyšší nárůsty celkového obsahu Zn byly pozorovány ve svrchních horizontech půd (pozorované koncentrace byly 1,8 – 2,2 krát vyšší). Podle Allowaye (1995) je typická celková koncentrace Zn v půdách v rozmezí 10 – 100 mg/kg; přičemž Světová zdravotnická organizace doporučuje jako prahovou hodnotu 90 mg/kg celkového zinku v půdách (Tembo a kol. 2006). Spodní horizonty neexponovaných vzorků zkoumaných půd (C v obou lesních půdách, B a C v půdách na nezalesněné ploše) překračovaly tento limit. V případě exponovaných půd pak tento limit překračovala většina vzorků půdních horizontů (výjimku tvořil organický a A horizont v půdě smrkového lesa, a B horizont půdy v bukovém lese). V ČR stanovuje kvalitu zemědělské půdy vyhláška č. 153/2016 Sb. Preventivní hodnota je 120 mg/kg Zn, indikační hodnota, při jejímž překročení může být podezření z ohrožení rostlin a produkční funkce půdy, je 400 mg/kg Zn. Překročení preventivní hodnoty bylo zaznamenáno u nejspodnějších horizontů všech lokalit, po expozici sklářským popílkem byla tato hodnota překročena i v organickém horizontu půdy bukového lesa. Vyšší indikační hodnota nebyla překročena v žádném horizontu. Nejvyšší celkové obsahy Zn ve spodních horizontech je možné vysvětlit migrací koloidních částic Zn z vrchních horizontů, které byly v minulosti zasaženy průmyslovou kontaminací. V některých případech (zejména u hlubších půdních horizontů) byly dokonce zaznamenány nižší koncentrace Zn v exponovaných půdních vzorcích, což je v rozporu s očekáváním, kdy bylo předpokládáno uvolnění Zn ze vzorků popílku s jeho obsahem. Srovnatelná situace byla pozorována při podobném experimentu, kdy bylo zjišťováno uvolňování As vlivem alterace arsenopyritu, resp. jeho uvolněním z popílku pocházejícího z Pb hutě (Mihaljevič a kol. 2010;

Ettler a kol. 2012a). Tito autoři předpokládají, že tato situace zřejmě nastává vlivem vykopávání půdních sond pro aplikaci nylonových sáčků se vzorkem; tato mechanická disturbance zapříčiňuje změny v půdách (změněná struktura a mikromorfologie), které ovlivňují vodní tok a transport látek půdním profilem (Ettler a kol. 2012a). Birkefeld a kol. (2006) dokonce považují metodu „*In situ*“ alterace vzorku v sáčku (např. nylonovém) jako nevýhodu, protože částice zkoumaného vzorku nejsou v přímém kontaktu s půdním prostředím. Mechanické disturbance půd v lokalitě Načetín se ve své práci rovněž věnuje Kochergina a kol. (2017); neboť diskutovaná metoda mechanické disturbance byla v minulosti navrhována jako účinná metoda pro snížení acidifikace povrchových organických půdních horizontů zasažených v nedávné minulosti průmyslovým znečištěním. V práci Kocherginy a kol. (2017) byla mj. sledována mobilita vybraných prvků v původních a disturbovaných vzorcích půdy, přičemž celkově se tato metoda pro snížení acidifikace ve svrchních půdních horizontech jeví v mnoha ohledech jako kontraproduktivní.

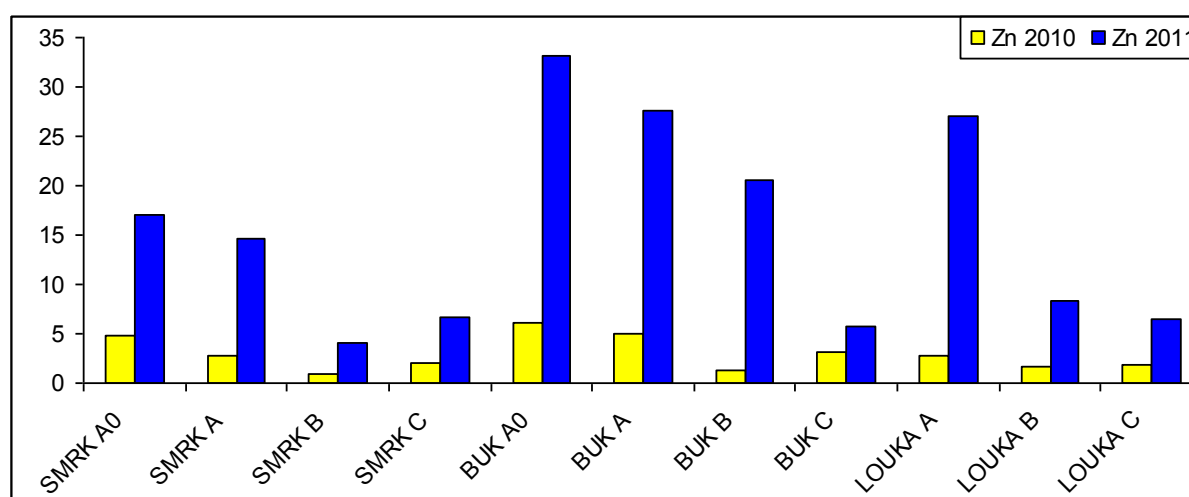


Obrázek 10a Porovnání celkového obsahu Zn v původní a exponované půdě (mg/kg).

Po roční expozici popílkem byly pozorovány nárůsty koncentrace Zn vázané ve výměnné frakci, kterou lze považovat za frakci nejvíce mobilní (Obrázek 11a). Ve všech půdních vzorcích byly zaznamenány nárůsty vyšší než 1,8 násobné. Nejvyšší nárůsty byly pozorovány v případě půdy bukového lesa, kde v organickém horizontu došlo k téměř 17 násobnému nárůstu. Nejvyšší nárůsty mobilně vázaného Zn ve svrchních horizontech korelují s nejnižšími hodnotami pH a nejvyššími obsahy organického uhlíku. Koncentrace výměnné formy Zn obecně klesají s hloubkou (Adriano 1986); tento trend byl pozorován ve všech sledovaných půdních profilech a rovněž v původních i exponovaných půdách. Pouze v několika případech

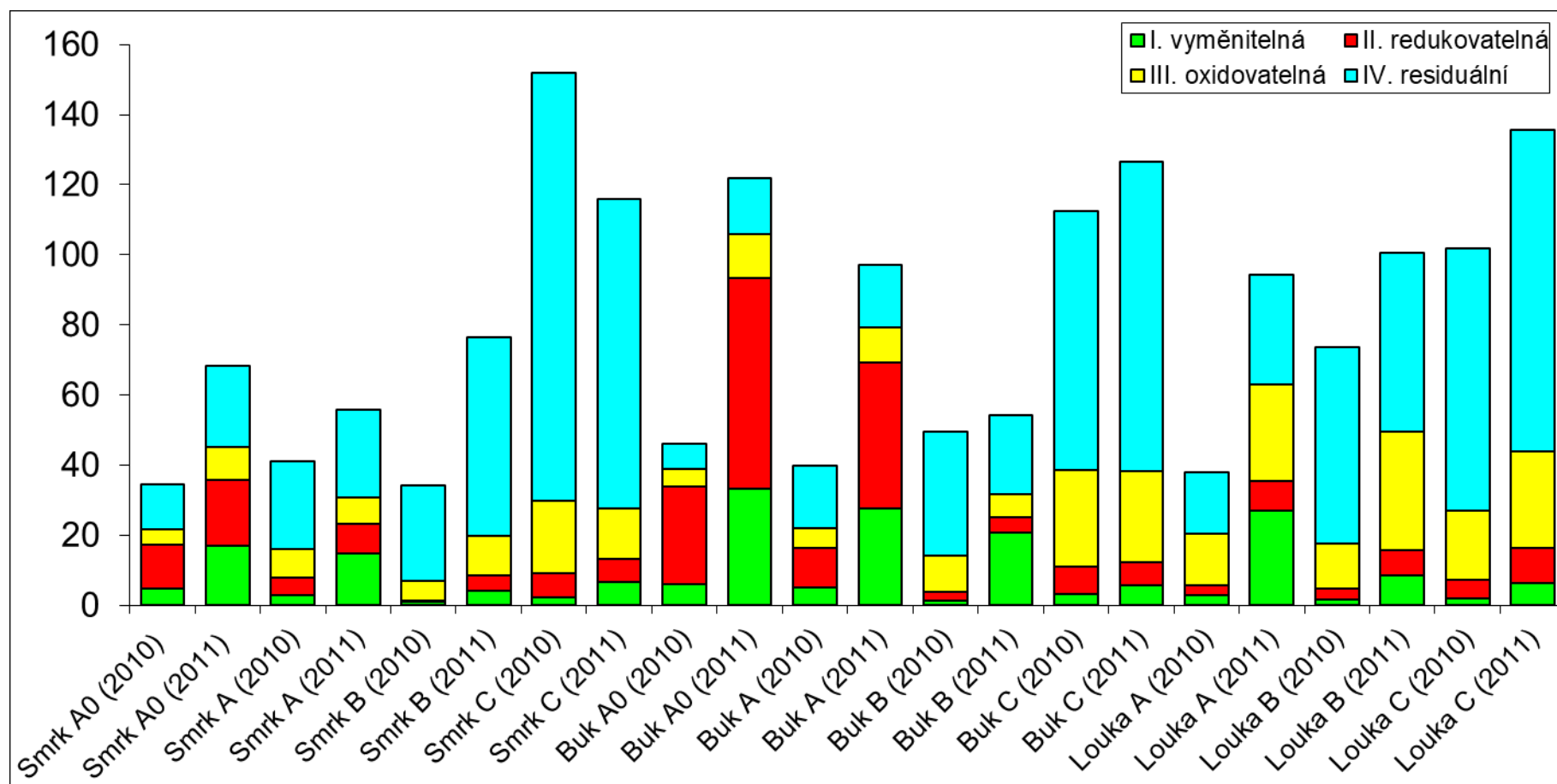
nejhlubších C horizontů byly pozorovány mírně vyšší koncentrace zejména v původních neexponovaných vzorcích půd. Zinek je v kontaminovaných půdách vázán zejména na oxidy a hydroxidy železa a manganu (Tessier a kol. 1980). Waterlot a kol. (2013) v případě kontaminovaných půd v okolí bývalých závodů na zpracování Pb a Zn zaznamenali většinu Zn ve formě výměnné a na karbonáty navázané frakce. V nekontaminovaných půdách bývá Zn mobilní, pokud je vázán ve vyměnitelné frakci, méně často je vázán na organickou hmotu, čímž jeho mobilita klesá (Kabata-Pendias 1993).

Kabala a Singh (2001) zjišťovali kontaminaci půd v okolí Cu hutě v Polsku, kde zaznamenali celkový obsah Zn v kontaminovaných půdách (8 – 92 mg/kg). Při použití sekvenční extrakční analýzy zjistili obsah Zn vázaný v mobilní redukovatelné frakci ve svrchních horizontech a ve spodních horizontech byl vázán především v nemobilní residuální frakci.



Obrázek 11a Porovnání obsahu mobilní formy Zn v původní a exponované půdě (mg/kg).

Zinek byl v neexponovaných půdních horizontech zastoupen ve všech frakcích (Obrázek 12a). V organických horizontech obou lesních půd byl Zn zastoupen zejména v residuální a redukovatelné frakci. V hlubších horizontech v lesních půdách pak převažoval jeho obsah v nemobilní residuální frakci. V horizontech půd na nezalesněné ploše byl Zn zastoupen především v nemobilní residuální frakci a málo mobilní oxidovatelné frakci. Po aplikaci sklářského popílku došlo k nárůstu celkové koncentrace Zn ve všech horizontech. Rovněž obsah mobilní vyměnitelné frakce narostl ve všech horizontech. Nárůst byl patrný nejvíce ve svrchních horizontech půd ve všech lokalitách (nejvíce organický horizont půdy v bukovém lese). Nárůst málo mobilní oxidovatelné a zejména nemobilní residuální frakce byl pozorován ve spodních horizontech půd ve všech lokalitách.



Obrázek 12a Porovnání obsahu jednotlivých speciálních forem Zn v původní (2010) a exponované půdě (2011) v mg/kg

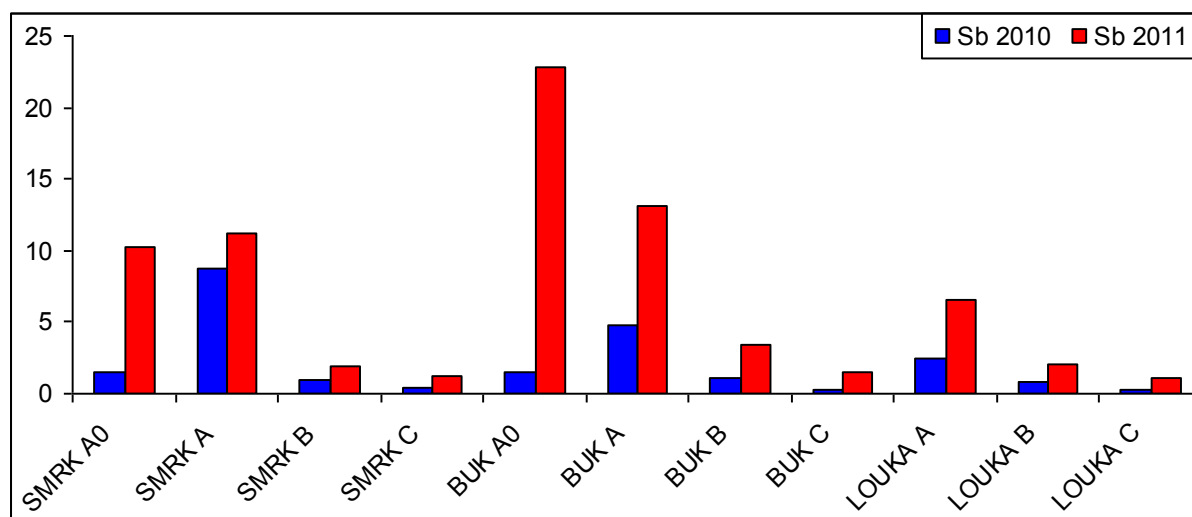
3.4.2 Antimon

Pozadřová koncentrace Sb v půdách bývá v rozmezí 0,3 – 8,6 mg/kg (Pierart a kol. 2015). V neexponovaných půdách byly obsahy celkového Sb srovnatelné s tímto rozmezím (Obrázek 10b). Ve většině horizontů byl obsah celkového Sb do 5 mg/kg. Nejvyšší byl v případě A horizontu půdy smrkového lesa (8,7 mg/kg). Mezi jeho hlavní minerály patří senarmontit (Sb_2O_3); (např. Herath a kol. 2017), který se vyskytuje rovněž ve sklářském popílku. Například v Nizozemí je povolený limit pro obsah Sb v půdách 3,5 mg/kg a Světová zdravotnická organizace doporučuje limitní hodnotu pro půdy 36 mg/kg (He 2007). Tento limit nepřesahují exponované půdní horizonty po roční alteraci sklářského popílku, kde byl zaznamenán nejvyšší obsah celkového Sb 22,8 mg/kg (organický horizont v bukovém lese). Zastoupení mobilní frakce (Obrázek 11b) v původních půdách nedosahovalo 1 % (s výjimkou B horizontu půdy nezalesněné plochy) a profily půd exponované sklářským popílkem obsahovaly mírně zvýšený podíl mobilní frakce (do 2,5 %). Naprostá většina Sb byla vázána v residuální frakci (až 97 % neexponované půdy a až 88 % exponované půdy); výjimku tvořil organický horizont půdy bukového lesa, kde bylo zastoupení residuální frakce 27 % v neexponované půdě a 32 % v exponované půdě, a většina Sb zde byla vázána v málo mobilní oxidovatelné frakci.

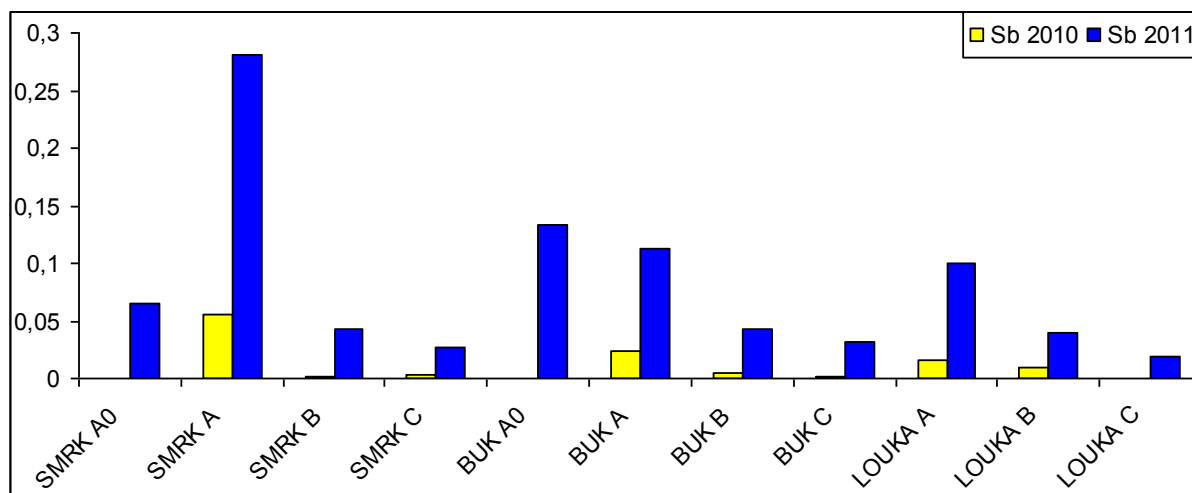
Podle výsledků loužení Sb z odpadních materiálů vyplývá, že jeho nejvyšší mobilita je v kyselé oblasti (pH 3 – 4) a rovněž pak v zásadité oblasti (pH 9 – 10). Oblast uvedeného nízkého pH je obdobná jako hodnoty pH zaznamenané v typech půd, kam byly naše vzorky sklářského popílku zakopány. Oblast zásaditých hodnot pH, kde došlo k ještě většímu vyloužení Sb z popílku je však pro podmínky půd v ČR méně relevantní, neboť těchto hodnot nebývá v půdách dosahováno. Další práce ukazují, že velmi malý podíl Sb spadá mezi mobilní frakci. V případě půd a sedimentů kontaminovaných v důsledku důlní nebo hutní činnosti byly zaznamenány obsahy mobilního Sb pod 2 % z jeho celkového obsahu (He 2007; Ettler a kol. 2007).

Ettler a kol. (2010b) zjistili pomocí sekvenční analýzy, že většina Sb (65 – 94 % celkového obsahu) je v lesních půdách vázána v residuální frakci. V organickém horizontu lesních půd bylo zaznamenáno až 32 % z celkového obsahu Sb v oxidovatelné frakci a nízký obsah Sb byl zaznamenán v redukovatelné frakci (0,4 – 9 %). Nejmenší množství Sb bylo zaznamenáno v nejvíce mobilní, tzv. výměnné frakci (0,7 – 2,3 %). V půdě kontaminované těžbou Sb v Číně bylo zaznamenáno 1,6 – 8,3 % Sb z celkového obsahu, který byl dostupný pro rostliny, při použití extrakčních činidel (H_2O , NH_4NO_3 , EDTA a $\text{CH}_3\text{COONH}_4$). V tomto experimentu

nebyl zjištěn vliv pH na množství vyloučeného Sb (He 2007). Z dalších prací rovněž vyplývá nízký obsah mobilního Sb.; do 7,3 % mobilního Sb bylo extrahováno deionisovanou vodou z Sb kontaminovaných půd ve Španělsku (Murciego a kol. 2007) a obsahy mobilního Sb pouze do 0,6 % byly pozorovány v antimonem kontaminovaných půdách v Německu (Hammel a kol. 2000). Ash a kol. (2013) zjistili, že půda v okolí střelnice (nábojnice s obsahem Sb) je Sb kontaminována zejména ve vrstvě do 30 cm.

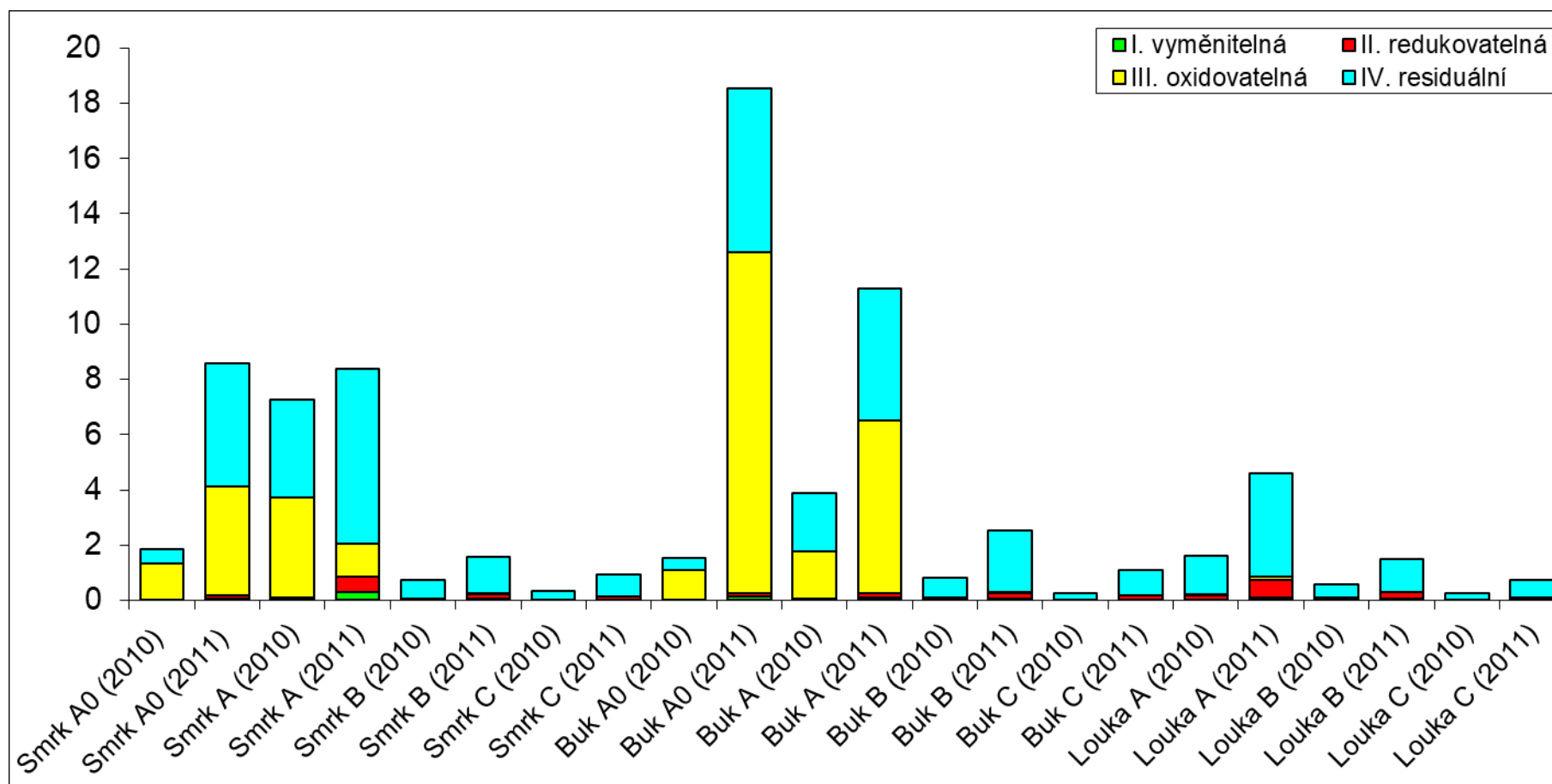


Obrázek 10b Porovnání celkového obsahu Sb v původní a exponované půdě (mg/kg).



Obrázek 11b Porovnání obsahu mobilní formy Sb v původní a exponované půdě (mg/kg).

Antimon se v horizontech neexponované půdy vyskytoval převážně v nemobilní residuální formě a málo mobilní oxidovatelné formě (Obrázek 12b). Po aplikaci sklářského popílku byly zaznamenány nárůsty obsahu Sb ve všech horizontech, které byly nejvíce patrné ve svrchních

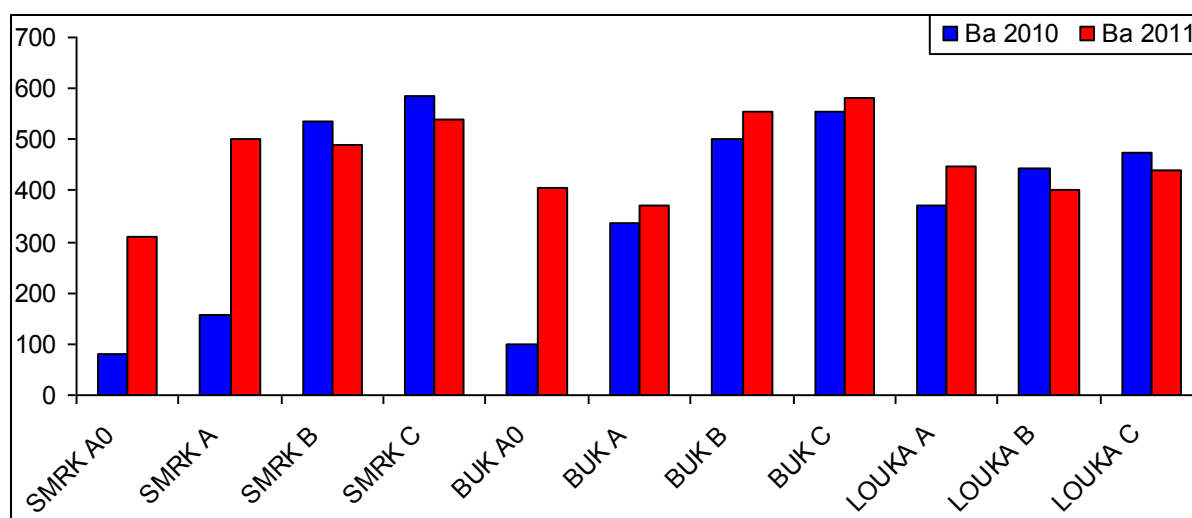


Obrázek 12b Porovnání obsahu jednotlivých speciálních forem Sb v původní (2010) a exponované půdě (2011) v mg/kg.

horizontech ve všech lokalitách. Nejvyšší nárůst byl v organickém horizontu půdy v bukovém lese. Formy Sb ve vzorcích exponované půdy byly opět především vázány v nemobilní residuální frakci a málo mobilní oxidovatelné frakci. V některých horizontech došlo také k malému nárůstu Sb v mobilnějších formách, redukovatelná forma byla pozorována v exponovaných vzorcích z A horizontů půd smrkového lesa a nezalesněné plochy, minimální nárůst mobilní výměnné frakce byl pozorován také ve zmíněném A horizontu půdy smrkového lesa.

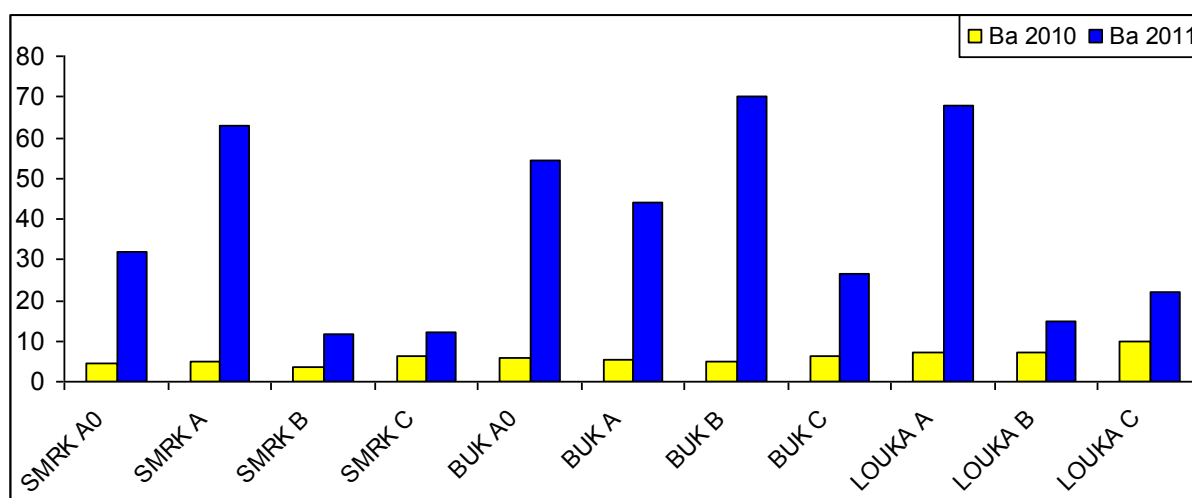
3.4.3 Barium

Pro průměrný celkový obsah Ba v půdách je typické rozmezí 100 – 3000 mg/kg (Adriano 1986). Celkové koncentrace Ba ve všech zkoumaných půdních profilech původních i exponovaných půd spadaly do tohoto širokého rozmezí (Obrázek 10c). Celkový obsah Ba v původních půdách rostl s hloubkou ve všech monitorovaných místech. Naopak celkové koncentrace Ba byly rovnoměrně rozloženy ve všech profilech exponovaných půd. Nejvyšší nárůsty celkového obsahu Ba po roční expozici sklářským popílkem byly pozorovány v organickém a A horizontech půdy smrkového lesa (3,2 – 3,8 násobné nárůsty), a v organickém horizontu půdy bukového lesa (4,0 násobný nárůst). Nárůsty v ostatních půdních horizontech nebyly výrazné. V exponovaných vzorcích půd byly zaznamenány nárůsty výměnné, tedy mobilní frakce Ba ve všech monitorovaných profilech (vyšší než 1,9 násobný nárůst). Nejvyšší nárůst byl zaznamenán opět v případě půdy bukového lesa (13,8 násobné zvýšení v případě B horizontu).



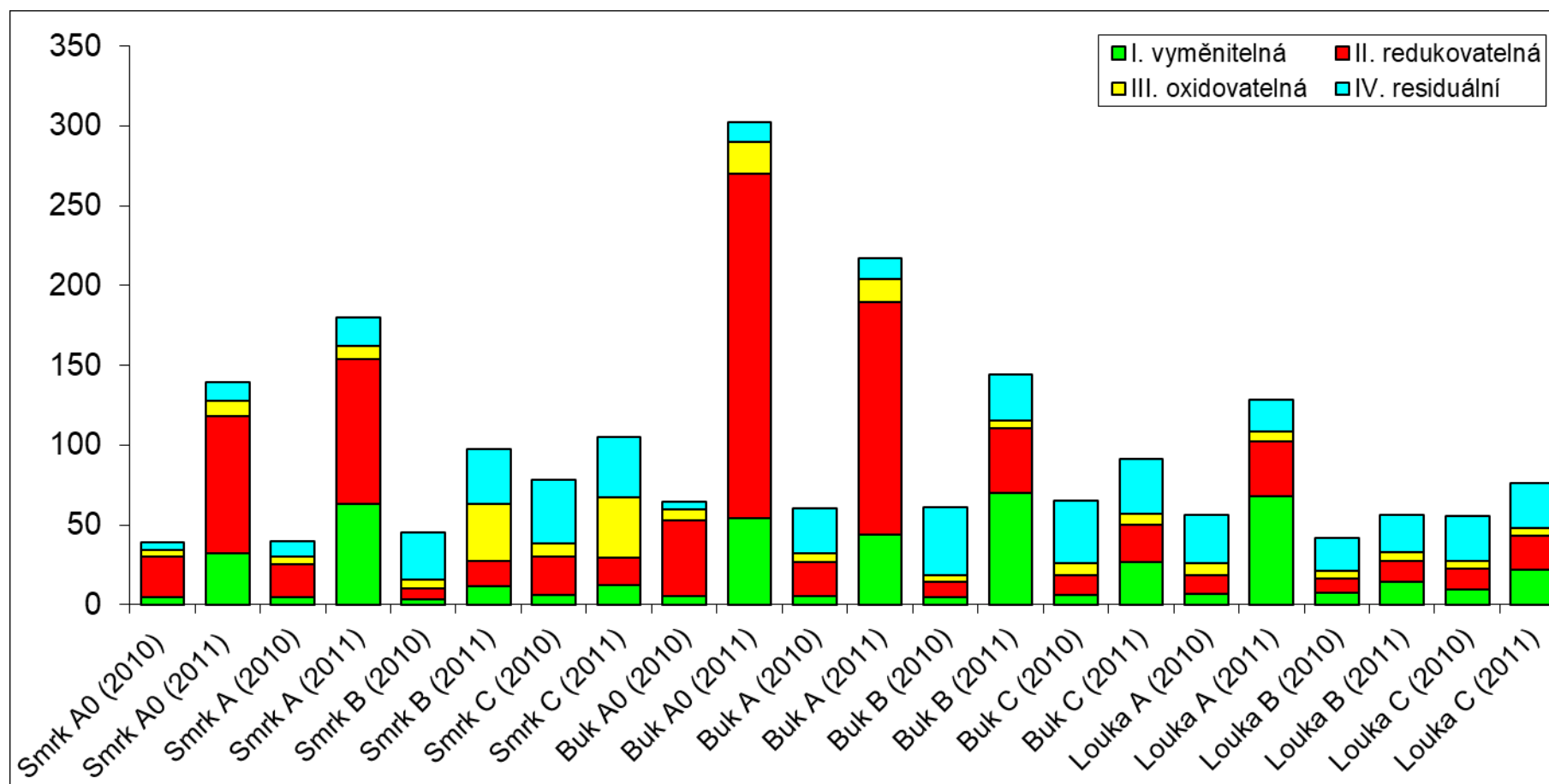
Obrázek 10c Porovnání celkového obsahu Ba v původní a exponované půdě (mg/kg).

V exponovaných půdách byly pozorovány vysoké nárůsty slabě vázaného Ba (Obrázek 11c), podobně jako v případě Zn. Tyto vysoké nárůsty mobilního Ba ve svrchních horizontech korelují s nejnižšími hodnotami pH a nejvyššími obsahy organického uhlíku. Výjimku představuje B horizont v půdě bukového lesa, kde byl zaznamenán nejvyšší nárůst slabě vázaného Ba. Nárůsty mobilního Ba v exponovaných vzorcích půdy byly pravděpodobně způsobeny rozpouštěním minerálu witheritu, který je přítomen ve sklářském popílku. Nejvyšší nárůsty mobilních forem Ba v exponovaných půdách jsou rovněž spojeny s nejvyšší ztrátou hmotnosti ve většině případů, což bylo nejvíce patrné v případě Ba v půdách A horizontu smrkového a B horizontu bukového lesa.



Obrázek 11c Porovnání obsahu mobilní formy Ba v původní a exponované půdě (mg/kg).

Barium (Obrázek 12c) se v neexponovaných půdních profilech vyskytovalo především v redukovatelné formě (svrchní horizonty obou lesních půd) a také v nemobilní residuální frakci (spodní horizonty v lesních půdách a půdy na nezalesněné ploše). Po aplikaci sklářského popílku došlo k nárůstu celkové koncentrace Ba podobně jako v případě Zn ve všech horizontech. Rovněž obsah mobilní vyměnitelné frakce Ba narostl ve všech horizontech. Nárůst mobilní formy byl nejvíce patrný ve svrchních horizontech všech lokalit, nejvíce pak v B horizontu půdy bukového lesa. Nejvyšší absolutní nárůst byl zaznamenán v případě méně mobilní redukovatelné frakce Ba, k tomuto nárůstu došlo ve svrchních horizontech obou lesních půd. Ve spodních horizontech půdy smrkového lesa byl patrný i nárůst obsahu Ba v málo mobilní oxidovatelné formě.



Obrázek 12c Porovnání obsahu jednotlivých speciálních forem Ba v původní (2010) a exponované půdě (2011) v mg/kg.

3.4.4 Olovo

Přirozené koncentrace Pb v nekontaminovaných půdách se pohybují v rozmezí nižších desítek mg/kg (Tabulka 3a). V ČR stanovuje kvalitu zemědělské půdy vyhláška č. 153/2016 Sb. Preventivní hodnota je 60 mg/kg Pb, indikační hodnota, jejíž překročení může ohrozit zdravotní nezávadnost potravin nebo krmiv, je 300 mg/kg Pb a indikační hodnota, jejíž překročení může ohrozit zdraví lidí i zvířat, je 400 mg/kg Pb. Preventivní hodnota Pb byla překročena ve většině horizontů. V původních půdách byla překročena ve všech horizontech, s výjimkou nejspodnějších horizontů. V exponovaných půdách byla tato hodnota překročena rovněž ve většině horizontů, s výjimkou spodních horizontů obou lesních půd (Obrázek 10d). Vyšších indikačních hodnot nebylo dosaženo v žádném profilu. Například v Německu je maximální povolený limit Pb pro zemědělskou půdu 100 mg/kg (German Federal Ministry of Environment), ve Slovinsku je limit Pb pro půdy 85 mg/kg (Uradni List RS 1996). V Číně je norma environmentální kvality pro celkový obsah Pb v půdách 500 mg/kg (Cui a Chen 2011). Kabata-Pendias a Pendias (1984) pak považují rozmezí 100 – 400 mg/kg Pb v půdách za kritickou koncentraci. V nekontaminovaných půdách bývá Pb velmi málo mobilní; především je vázáno silikáty (Kabata-Pendias 1993). Emmanuel a Erel (2002), kteří zjišťovali speciaci a izotopické složení Pb na lokalitě Načetín, rovněž pozorovali nejvyšší zastoupení Pb v silikátech ve spodních horizontech. Po aplikaci sekvenční extrakční analýzy zjistili hlavní zastoupení Pb přirozeného původu ve spodních horizontech, kde bylo vázáno v silikátech, zatímco Pb antropogenního původu se vyskytovalo především ve více mobilních frakcích (vyměnitelné a redukovatelné) ve svrchních horizontech.

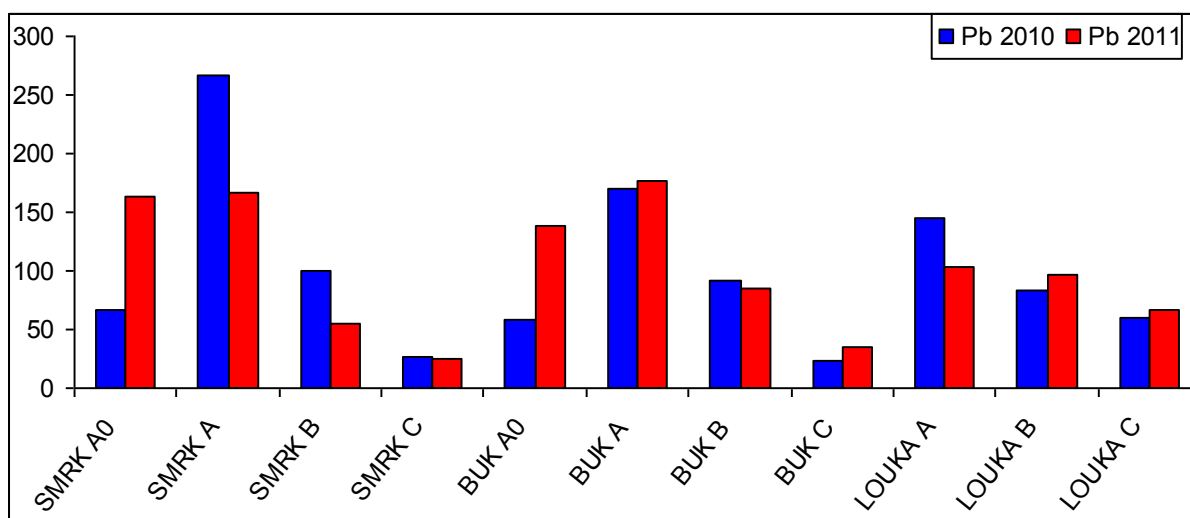
Waterlot a kol. (2013) zkoumali kontaminované půdy v okolí bývalých závodů na zpracování Pb a Zn ve Francii a v této lokalitě zaznamenali většinu Pb vázaného v redukovatelné frakci.

Kabala a Singh (2001) zjišťovali kontaminaci půd v okolí Cu hutě v Polsku, kde zaznamenali relativně nízké celkové koncentrace (4 – 130 mg/kg). Pomocí sekvenční extrakční analýzy zjistili většinu Pb vázaného v redukovatelné frakci.

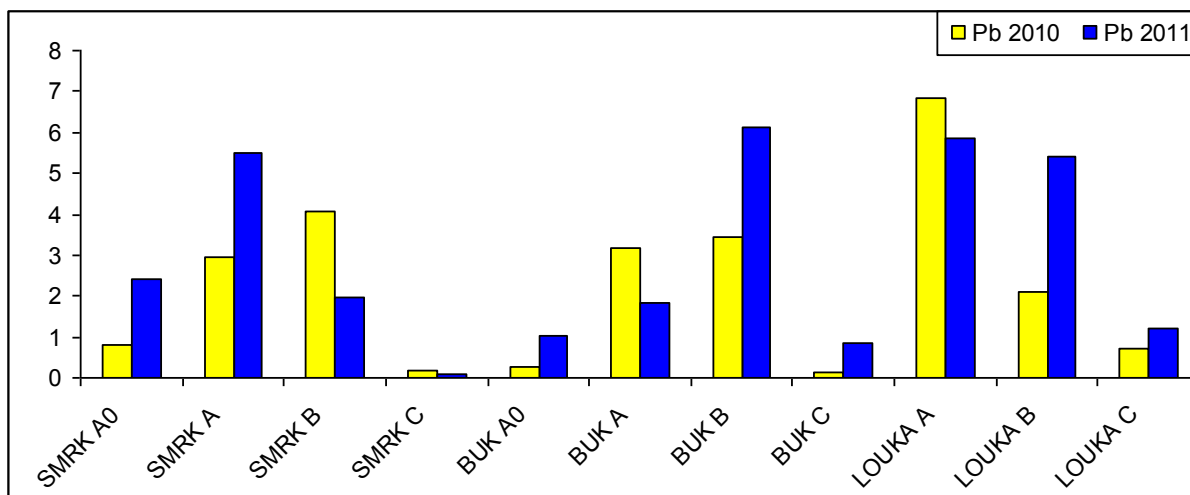
Vaněk a kol. (2005) při výzkumu kontaminovaných půd v okolí Pb metalurgie v Příbrami zjistili vysoké celkové obsahy Pb v půdách (15 – 4705 mg/kg) a rovněž potvrdili trend poklesu celkové koncentrace Pb v půdách s hloubkou.

Olovo se v původních neexponovaných půdách vyskytovalo především v málo mobilní redukovatelné formě (Obrázek 11d, 12d). Ve svrchních horizontech obou lesních půd

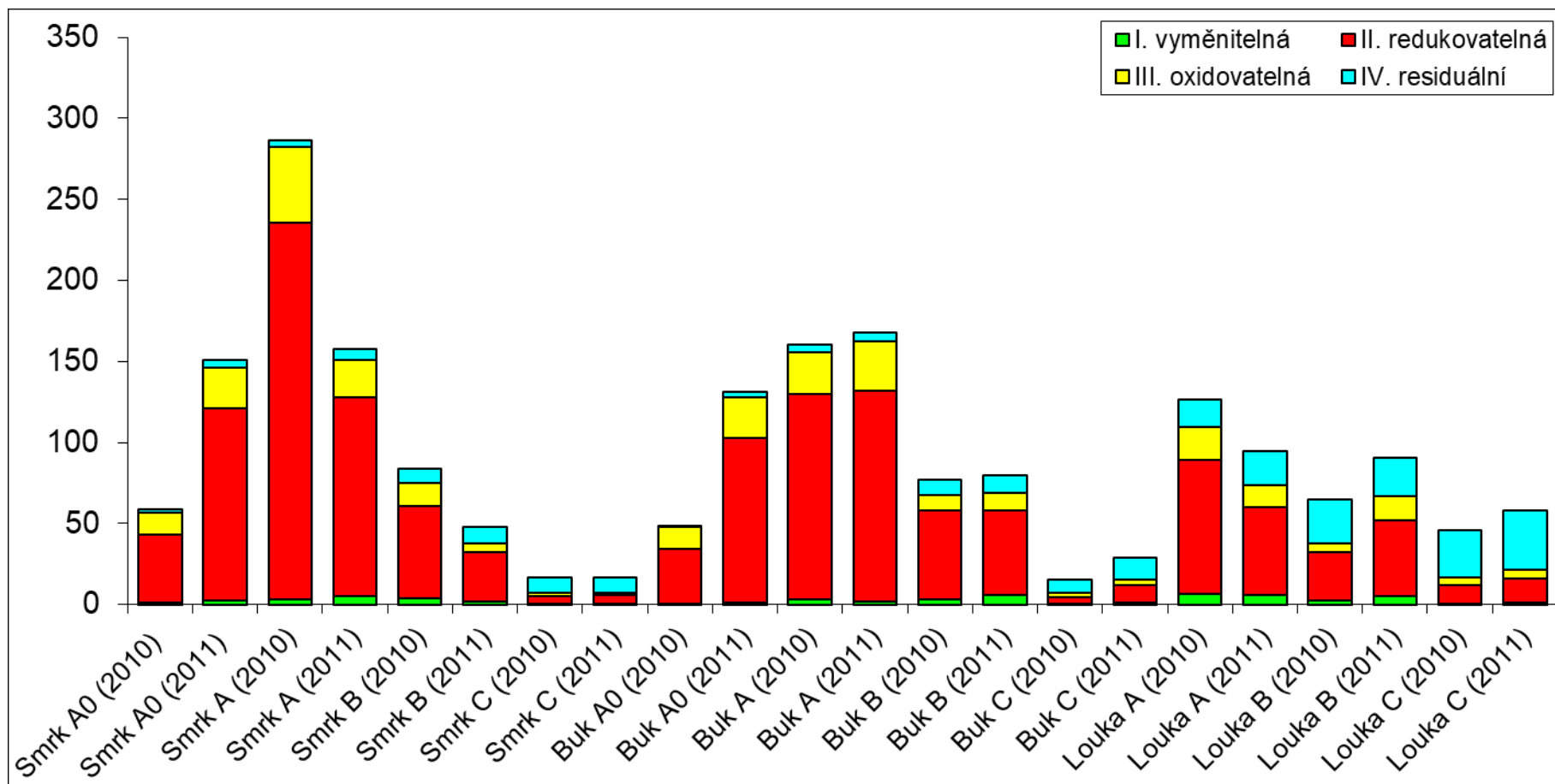
(horizonty A₀ – B) je patrný i obsah olova i v méně mobilní oxidovatelné formě. V nejspodnějších horizontech obou lesních půd a zejména v půdě nezalesněné plochy se Pb vyskytovalo také v nemobilní redukovatelné formě. Po roční aplikaci sklářského popílku došlo v některých horizontech k nárůstu obsahu Pb (zejména organické horizonty obou lesních půd). V jiných horizontech však došlo k poklesu obsahu Pb (např. A horizont půdy ve smrkovém lese a svrchní horizont půdy na nezalesněné ploše. Tento výsledek lze vysvětlit mechanickou disturbancí půdních horizontů v důsledku aplikace vzorků sklářského popílku do půdních profilů. Podobnou situaci zaznamenali např. Kochergina a kol. (2017). Podobnou speciaci Pb v půdách z rýžových farem s nízkým celkovým obsahem Pb (25 mg/kg) v Íránu popisují Ahmadipour a kol. (2014). Pb v těchto půdách bylo vázáno především v residuální a redukovatelné formě, méně v oxidovatelné a nejméně v mobilní vyměnitelné frakci.



Obrázek 10d Porovnání celkového obsahu Pb v původní a exponované půdě (mg/kg).



Obrázek 11d Porovnání obsahu mobilní formy Pb v původní a exponované půdě (mg/kg).



Obrázek 12d Porovnání obsahu jednotlivých speciálních forem Pb v původní (2010) a exponované půdě (2011) v mg/kg.

3.5) Kvantifikace nebezpečnosti prvku pro ŽP

Lokalita/ horizont	Zn				Ba			
	pF1%	u RAC	e F1%	e RAC	pF1%	pRAC	eF1%	e RAC
Smrkový les								
A ₀	13.2	SR	21.0	SR	5.8	NR	10.3	NR/SR
A	4.8	NR	20.9	SR	3.2	NR	12.6	SR
B	1.6	NR	4.3	NR	0.7	ŽR	2.4	NR
C	1.2	NR	4.9	NR	1.0	ŽR/NR	2.3	NR
Bukový les								
A ₀	10.5	NR/SR	25.7	SR	5.7	NR	13.5	SR
A	7.7	NR	27.1	SR	1.6	NR	11.8	SR
B	1.7	NR	34.0	VR	1.0	ŽR/NR	12.6	SR
C	2.3	NR	4.3	NR	1.1	NR	4.6	NR
Nezalesněná louka								
A	5.1	NR	27.3	SR	1.9	NR	15.2	SR
B	1.4	NR	8.5	NR	1.6	NR	3.6	NR
C	1.6	NR	4.3	NR	2.1	NR	5.0	NR

Lokalita/ horizont	Sb				Pb			
	pF1%	p RAC	eF1%	e RAC	pF1%	p RAC	eF1%	e RAC
Smrkový les								
A ₀	0	ŽR	0,6	ŽR	1,2	NR	1,5	NR
A	0,6	ŽR	2,5	NR	1,1	NR	3,3	NR
B	0,2	ŽR	2,2	NR	4,1	NR	3,5	NR
C	0,8	ŽR	2,2	NR	0,6	ŽR	0,4	ŽR
Bukový les								
A ₀	0	ŽR	0,6	ŽR	0,5	ŽR	0,7	ŽR
A	0,5	ŽR	0,9	ŽR	1,9	NR	1,1	NR
B	0,4	ŽR	1,3	NR	3,7	NR	7,2	NR
C	0,3	ŽR	2,1	NR	0,6	ŽR	2,4	NR
Nezalesněná louka								
A	0,7	ŽR	1,5	NR	4,7	NR	5,7	NR
B	1,3	NR	2,0	NR	2,5	NR	5,6	NR
C	0	ŽR	1,7	NR	1,2	NR	1,8	NR

Tabulka 7 Posouzení nebezpečnosti Zn, Ba, Sb a Pb pomocí RAC.

pF1% - obsah kovu v první mobilní frakci původní neexponované půdy v %

eF1% - obsah kovu v první frakci exponované půdy v %

p RAC – posouzení nebezpečnosti pro prvek v původní neexponované půdě

e RAC - posouzení nebezpečnosti pro prvek v exponované půdě

ŽR – žádné riziko, NR – nízké riziko, SR – střední riziko, VR – vysoké riziko.

Nebezpečnost prvku pro životní prostředí lze kvantifikovat pomocí zjištěné speciace daného prvku jako procentuální zastoupení mobilní fáze v součtu všech fází. Jedná se o tzv. RAC, resp. faktor mobility. Posouzení nebezpečnosti prvků v původních a exponovaných půdách prezentuje Tabulka 7.

Obsahy mobilní frakce Zn představovaly nízké riziko v původních půdách, avšak v případě exponovaných půd došlo ke zvýšení na střední riziko v horních horizontech ve všech lokalitách. Vysoké riziko bylo zaznamenáno v případě B horizontu půdy v bukovém lese. Mobilní formy Ba rovněž představovaly nízké riziko v neexponovaných půdách. Střední riziko bylo pozorováno ve svrchních horizontech půdy smrkového lesa a půdy s nezalesněnou plochou a téměř ve všech horizontech půdy bukového lesa. Mobilní frakce Sb byla v neexponovaných půdách zastoupena minimálně a nepředstavovala tedy ve všech horizontech (s výjimkou B horizontu nezalesněné plochy) žádné riziko. V exponovaných půdách došlo k mírnému zvýšení mobilní frakce, kdy byla ve většině profilů překročena hodnota pro nízké riziko (výjimku tvořily svrchní horizonty obou lesních půd). Olovo se v mobilní frakci nacházelo v malém zastoupení v původních a exponovaných půdách a představovalo většinou nízké riziko. Ani v exponovaných půdách nedošlo prakticky k žádnému zvýšení mobilní frakce Pb, pouze v C horizontu bukového lesa došlo ke zvýšení koncentrace a byla přesáhnuta hranice pro nízké riziko.

Obdobný způsob kvantifikace – faktor mobility (MF) jako poměr mobilní frakce a součtu všech frakcí při použití sekvenční extrakční analýzy použili např. Kabala a Singh (2001). Pro Zn a Pb hodnoty tohoto faktoru nepřekročily hodnoty 10 % ve spodních horizontech, v blízkosti Cu hutí však zaznamenaly vysoké hodnoty tohoto faktoru pro svrchní horizonty (22 – 59 % pro Pb a 26 – 46 % pro Zn). Stejný faktor použili i Vaněk a kol. (2005) při zjišťování koncentrace Pb a Zn v kontaminovaných půdách v okolí Pb metalurgie v Příbrami. Pro Pb zjistili široké celkové rozmezí 2 – 46 % (21 – 26 % pro organické horizonty) a pro Zn 19 – 62 % (19 – 23 % pro organické horizonty).

3.6) Mineralogie alterovaného popílku

Pomocí metody XRD bylo také zkoumáno mineralogické složení alterovaného sklářského popílku zbylého po loužení organickými kyselinami (použit residuální popílek zbylý po nejdelším 1440 h loužení). Výsledky této analýzy nezaznamenaly žádné nově vytvořené fáze. Pomocí mikroskopie EDS/SEM byly však pozorovány nepojmenované sekundární fáze Pb a Zn. Pro EDS/SEM mikroskopii byly také použity alterovaný vzorky po 1440 hodinovém loužení. Mikrofotografie minerálních fází spolu s odpovídajícími spektry jsou uvedeny v Příloze (Obrázky P6a – P8b).

3.6.1) Složení popílku alterovaného v půdních profilech po „*In situ*“ experimentu

Semikvantitativní stanovení minerálů obsažených v alterovaném popílku metodou XRD prezentuje Tabulka 8. Výsledky poukazují na rozpouštění kalcitu a dále na menší míru rozpouštění witheritu (v obou případech těchto minerálů se jedná o uhličitany).

	kalcit	senarmontit	witherit	křemen	Pb-jarosit	zinkit	thorikosit ?
sklářský popílek	86	4	7	2	N	A	N
smrk A ₀	80	4	7	9	N	A	A
smrk A	80	4	5	11	N	N	A
smrk B	72	4	9	14	A	N	A
smrk C	75	4	10	11	A	N	A
buk A ₀	82	4	6	7	N	A	A
buk A	81	4	5	11	N	N	A
buk B	81	5	5	9	N	N	A
buk C	78	4	8	10	N	N	A
louka A	77	3	6	13	A	A	A
louka B	80	4	8	8	A	N	A
louka C	79	4	8	9	A	N	A

Tabulka 8 Semikvantitativní stanovení obsahu minerálů v původním sklářském a alterovaném sklářském popílku. *U posledních fází s malým obsahem, který nemohl být stanoven, je uvedeno, zda byly detekovány – A, nebo nebyly detekovány – N.*

Ve vzorcích alterovaného popílku byla pozorována nově tvořená minerální fáze: Pb-jarosit. Tento minerál byl pozorován v malém množství ve spodních horizontech (B a C) půdy smrkového lesa a také ve všech horizontech půdy nezalesněné plochy. Zinkit, který byl detekován v malém množství v původním popílku, byl ve vzorcích alterovaného popílku pozorován pouze v nejsvrchnějších půdních profilech ve všech lokalitách. Ve spodních půdních horizontech byl pravděpodobně tento minerál rozpuštěn. V případě obsahu witheritu

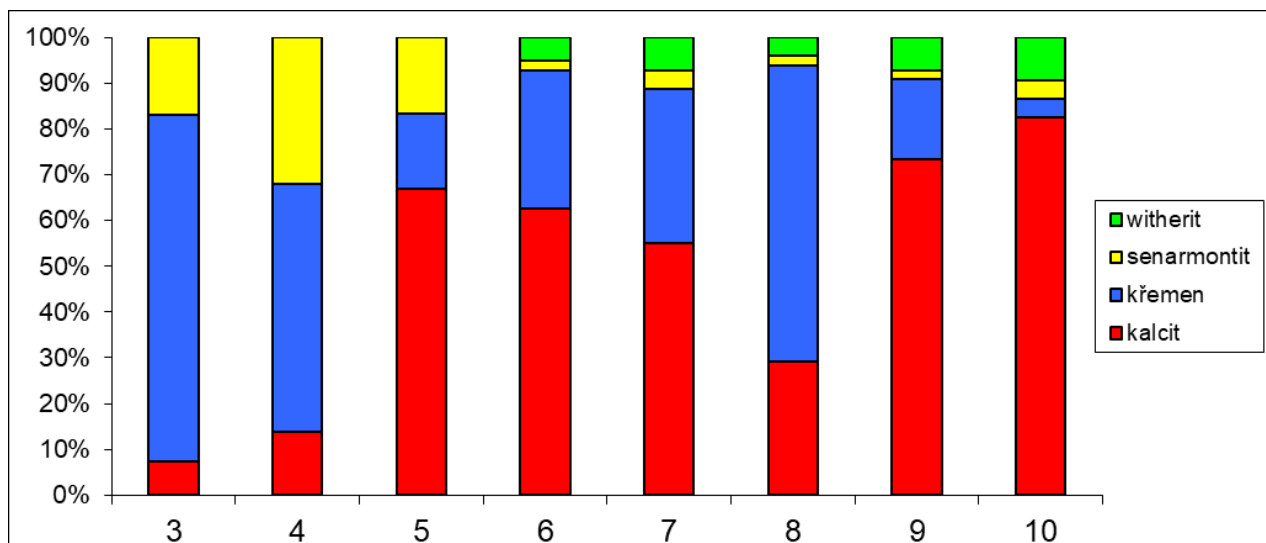
byl zaznamenán jeho úbytek v případě A horizontu smrkového lesa a také v A a B horizontech bukového lesa. V ostatních případech došlo k malým změnám obsahu tohoto minerálu. Rovněž obsah senarmontitu byl podobný ve všech alterovaných vzorcích. Ve všech alterovaných vzorcích pak bylo detekováno malé množství další nově tvořené minerální fáze, pravděpodobně thorikositu. Tento minerál nebyl detekován v původním popílku.

Nově tvořený minerál Pb-jarosit je stabilní v kyselém (pod pH 6) a oxidačním prostředí (Forray a kol. 2010). Zinkit, který byl detekován pouze v původním popílku je v kyselém prostředí nestabilní, tento minerál je stabilní v alkalickém (pH 8 – 11) oxidačním prostředí (Brookins 1988).

Výsledky EDS/SEM mikroskopie alterovaných vzorků sklářského popílku vyjmutých z půdních profilů po „*In situ*“ experimentu loužení jsou uvedeny v Příloze, u alterovaných vzorků popílku byla vyseparovaná těžká frakce (o hustotě větší než 2,5 g/cm³). Obrázky P10a – P10b zobrazují alterovaný popílek z půdy smrkového lesa, Obrázky 11a – 11b zobrazují alterovaný popílek z půdy bukového lesa a Obrázky 12a – 12b zobrazují alterovaný popílek z půdy nezalesněné plochy.

3.6.2) Složení popílku po pH statickém vyluhování

Zastoupení hlavních minerálních fází ve sklářském popílku po pH statickém loužení je patrné z Obrázku 13, který je doplněn Tabulkou 9, ve které jsou doplněny obsažené a nově tvořené minerální fáze s malým obsahem.



Obrázek 13 Mineralogické složení sklářského popílku po pH statickém loužení (semikvantitativní obsah).

pH	kalcit	křemen	senarmontit	witherit	zinkit	nitrobarit	dolomit
3	7	71	16			4	
4	13	51	30			4	
5	65	16	16			3	2
6	62	30	2	5		1	
7	54	33	4	7	2		
8	29	64	2	4	1		
9	72	17	2	7	2		
10	80	4	4	9	2		

Tabulka 9 Semikvantitativní obsah hlavních minerálních fází (%).

S klesajícím pH klesal obsah kalcitu a rostl obsah křemene. Nejvyšší obsah Ba ve výluhu byl pozorován při pH 3 – 6 a jeho následný rychlý pokles od pH 6 k 10 potvrzuje XRD analýza zbylé pevné fáze po loužení; minerál witherit (BaCO_3) byl úplně rozpuštěn při pH 3 – 5 a od pH 6 jeho obsah mírně narůstal. V kyselé oblasti pH bylo pozorováno postupně rostoucí (s klesajícím pH) množství nitrobaritu $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$. Postupný nárůst obsahu nitrobaritu souvisí s postupným rozpouštěním witheritu. Nitrobarit nebyl pozorován v původním popílku. Obsah Sb byl ve výluhu vysoký při pH 3 – 5, při pH 6 klesal na minimum a následně opět rostl na maximum při pH 10. Obsah senarmontitu (Sb_2O_3) byl nejvyšší při pH 3 – 5 a od pH 6 klesal na minimum. Zinek měl podobné chování jako Ba; minerál zinkit (ZnO) byl pozorován pouze v oblasti alkalického pH. Obsah Pb byl nejvyšší při pH 3 – 5, poté byl patrný rychlý pokles na minimum při pH 6 – 7 a v alkalické oblasti byl zaznamenán mírný nárůst. Vzhledem k menšímu obsahu Pb v původním popílku nebyl pozorován žádný minerál Pb v původním ani ve vylouženém popílku. Při pH 10 odpovídá složení čistému nenarušenému popílku, neboť právě hodnoty pH 10 bylo dosaženo při loužení destilovanou vodou.

4) Závěr

V této disertační práci byl zjišťován vliv odpadního sklářského popílku na životní prostředí. Popílek vznikal při provozu sklárny, která produkovala olovnaté sklo. Tento popílek pocházel z elektrostatického filtru a malé množství popílku se mohlo v minulosti uvolnit do okolního prostředí. V projektu bylo studováno chování sklářského popílku v povrchových podmínkách se zaměřením na rizikové prvky Sb, Zn, Ba a Pb obsažené v tomto popílku. Původně bylo očekáváno velké množství Pb v tomto popílku, analýza prvkového složení však ukázala vysoký obsah Sb, Zn, Ba (1,3 – 6,7 %); obsah Pb byl pod 0,1 %. Obsah hlavních minerálů byl stanoven semikvantitativně metodou XRD; hlavní obsažený minerál byl kalcit – CaCO_3 (86 %), minerály rizikových prvků byly witherit – BaCO_3 (7 %) a senarmontit – Sb_2O_3 (4 %). Mineralogickému složení odpovídaly i výsledky silikátové analýzy. Minerály obsažené v původním a alterovaném popílku byly zkoumány metodou EDS/SEM. Hlavní součástí tohoto projektu byl roční „*In situ*“ experiment, ve kterém byla zjišťována alterace popílku ve třech půdách s různým vegetačním pokryvem. Vzorky popílku byly aplikovány celkem do 11 půdních horizontů. Popílek byl zároveň alterován v laboratorních podmínkách, kde byl vystaven loužení v jednoduchých organických kyselinách, které se obvykle vyskytují v půdním prostředí (kyseliny octová, šťavelová a citronová). Výsledky tohoto loužení neprokázaly velké rozdíly mezi jednotlivými organickými kyselinami ani mezi organickými kyselinami a destilovanou vodou. Dále byl popílek loužen v extrakčních činidlech (kyselina dusičná a EDTA). Po loužení roztokem HNO_3 byly zjištěny nízké obsahy vyloužených prvků, což bylo způsobeno neutralizací HNO_3 kalcitem přítomným v původním sklářském popílku. Po loužení EDTA bylo z alterovaných popílků vylouženo výrazně menší množství Zn a Ba než z původního sklářského popílku (u těchto prvků byl pozorován nárůst jejich mobilní formy v exponovaných půdách). Naopak po loužení EDTA bylo vylouženo větší množství Pb a Sb z alterovaných popílků (tato situace byla nejvíce patrné v případě Pb u půdy smrkového lesa a v případě Sb u půdy bukového lesa) než z původního sklářského popílku. V alterovaných popílcích došlo k transformaci sloučenin Pb a Sb, které se pak staly více loužitelnými (přístupnějšími pro EDTA). Popílek byl také vystaven normovanému pH statickému loužení v rozmezí hodnot pH 3 – 10. Spodní hodnota tohoto rozmezí byla zvolena jako simulace velmi kyselého půdního prostředí a vrchní hodnota tohoto rozmezí přesně odpovídala přirozenému pH popílku. Nejvíce vylouženými prvky v oblasti kyselého pH byly Ba a Zn, koncentrace vylouženého Sb byla vyšší v oblasti alkalického pH. V alterovaném

popílkou po tomto loužení byly stanoveny nově tvořené minerální fáze nitrobarit ($\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$) a dolomit ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$) v oblasti nízkého pH. V oblasti alkalického pH bylo stanoveno malé množství zinkitu (ZnO), který se v původním sklářském popílkou vyskytoval pouze v minimálním detekovatelném množství. Po roční expozici byly zjištěny nově tvořené minerální fáze v malém množství; Pb-jarosit ($\text{PbFe}_6(\text{SO}_4)_4(\text{OH})_{12}$) byl detekován ve spodních horizontech smrkového lesa a ve všech horizontech půdy nezalesněné plochy, a také (zřejmě) thorikosit ($\text{Pb}_3\text{Cl}_2(\text{OH})(\text{SbO}_3, \text{AsO}_3)$), který byl detekován ve všech horizontech. Naopak zinkit, který byl detekován ve sklářském popílkou, byl v alterovaných vzorcích detekován pouze ve svrchních půdních horizontech všech lokalit.

Hlavní rozdíly mezi těmito lokalitami byly pozorovány v nižších hodnotách pH a vyšším množství rozpuštěného vzorku popílkou v obou lesních půdách, na rozdíl od půdy s nezalesněnou plochou. V původních i exponovaných vzorcích půd byla zjištěna speciace zájmových prvků pomocí sekvenční extrakční analýzy; pozornost byla zaměřena na první frakci této analýzy, která je nejvíce mobilní a také biodostupná pro organismy. Nárůsty mobilních forem po roční expozici byly nejvíce patrné v případě Zn a Ba a byly pozorovány ve všech půdních profilech. Tyto nárůsty byly nejvíce markantní v horních částech půdních profilů (nejnižší hodnoty pH, nejvyšší obsahy organické hmoty, vyšší hodnoty CEC a také nejvyšší mikrobiální aktivita). K nárůstům mobilní formy Ba došlo pravděpodobně vlivem rozpouštění witheritu. U Sb rovněž došlo k nárůstům mobilní formy ve všech profilech, ale v případě tohoto prvku bylo zastoupení jeho mobilní formy na jeho celkovém obsahu v půdách velmi malé (pouze cca 2 %). V případě Pb došlo v některých profilech dokonce ke snížení obsahu mobilní formy. Olovo mělo menší obsah ve zkoumaném popílkou a k poklesu mohlo dojít vlivem mechanické disturbance půdních profilů.

Vliv rozpouštění vzorků popílkou na životním prostředí byl kvantifikován užitím tzv. RAC; Zn představoval střední riziko ve všech svrchních horizontech (organické a A horizonty) a vysoké riziko v případě B horizontu půdy v bukovém lese, kde došlo k nárůstu z nízkého rizika v neexponované půdě). Rovněž Ba představovalo střední riziko ve všech svrchních horizontech (organické a A horizonty). Střední riziko bylo zaznamenáno i v případě B horizontu exponované půdy bukového lesa. Vzhledem k nízkým obsahům zbývajících prvků Sb a Pb v mobilních fázích bylo v těchto případech zaznamenáno nízké, resp. žádné riziko pro životní prostředí.

5) Seznam použitých zkratek

- APC – air pollution kontrol - residua z technologií čištění odtahů z hutí a průmyslu
- BA – bottom ash – strusky ze spalování
- BCR – Community Bureau of Reference
- CDR – cellulose decomposition rate – míra rozkladu celulosy
- CEC – cation exchangeable capacity – kationtová výměnná kapacita
- ČGS – Česká geologická služba
- EDS/SEM – scan electron microscopy equipped with energy dispersion spectrometer
– skenovací elektronová mikroskopie s energiově disperzním spektrometrem
- EDTA – kyselina ethylendiamintetraoctová
- F-AAS – flame-atomic absorption spectrometry – plamenová atomová absorpční spektrometrie
- ICP-OES – ion coupled plasma-optical emission spectrometry – optická emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem
- ICP-MS – ion coupled plasma-mass spectrometry – hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem
- JTL-13 – Japanese Test for Leaching japonský standardizovaný test vyluhovatelnosti
- KFGG PřF UK – Katedra fyzické geografie a geoekologie PřF UK
- KSLT – Korean standard leaching test korejský test standardizovaný test vyluhovatelnosti
- L/S – liquid to solid ratio – poměr kapalné a pevné fáze při loužení
- LGÚ – Laboratoře geologických ústavů
- MSWI FA – municipal solid waste incinerator fly ash – popílek ze spaloven komunálního Odpadu
- NIST – National Institute of Standards and Technology (Národní institut standardů a technologie, USA)
- PBET – physiologically based extraction test – fyziologický extrakční test
- PřF UK – Přírodovědecká fakulta University Karlovy v Praze
- PM₁₀ – particulate matter - prachové částice do velikosti 10 µm
- RAC – risk assessment code – míra nebezpečnosti (mobilní frakce) pro životní prostředí
- RF-CIR – resistance furnace with a carbon infrared detector – odporová pec s infračervenou detekcí uhlíku
- RF-SIR – resistance furnace with a sulphur infrared detector – odporová pec s infračervenou detekcí síry

TIC – total inorganic carbon – celkový anorganický uhlík

ÚGMNZ – Ústav geochemie, mineralogie a nerostných zdrojů

ÚPSG – Ústav petrologie a strukturní geologie

ÚŽP – Ústav pro životní prostředí

TPP FA – thermal power plant fly ash – popílek z tepelné elektrárny

US EPA TCLP – United States Environmental protection agency Toxicity characteristic
leaching procedure – standardizovaný americký test vyluhovatelnosti

XRD – X ray diffraction – rentgenová difrakce

6) Literatura

Adriano D. C.: Trace elements in the terrestrial environment. New York: Springer-Verlag (1986).

Ahmadipour F., Bahramifar N., Ghasempouri S. M.: Fractionation and mobility of cadmium and lead in soils of Amol area in Iran, using the modified BCR sequential extraction method. *Chemical Speciation and Bioavailability* 26 (2014) 31 – 36.

Alloway B. J.: Heavy metals in soils. London: Blackie Academic and Professional (1995).

Ash C., Tejnecký V., Šebek O., Němeček K., Žahourová-Dubová, L., Bakardjieva S., Drahota, P., Drábek O.: Fractionation and distribution of risk elements in soil at a Czech shooting range. *Plant Soil Environment* 59 (2013) 121 – 129.

Astrup T., Mosbæk H., Christensen T. H.: Assessment of long-term leaching from waste incineration air-pollution-control residues. *Waste Management* 26 (2006) 803 – 814.

Bayuseno A. P., Schmahl W. W.: Characterization on MSWI fly ash through mineralogy and water extraction. *Resources, Conservation and Recycling* 55 (2011) 524 – 534.

Birkefeld A., Schulín R., Nowack B.: In situ investigation of dissolution of heavy metal containing mineral particles in an acidic forest soil. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 70 (2006) 2726 – 2736.

Brookins D. G.: Eh-pH Diagrams for Geochemistry. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg 1988.

Burckhard S. R., Schwab A. P., Banks M. K.: The effects of organic acids on the leaching of heavy metals from mine tailings. *Journal of Hazardous Materials* 41 (1995) 135 -145.

Cui Y., Chen X.: Lead (Pb) and arsenic (As) bioaccessibility in various soils from south China. *Environmental Monitoring and Assessment* 177 (2011) 481 – 482.

Černý J., Pačes T.: Acidification in the Black Triangle Region. Acid Reign 95. In *5th International Conference on Acid Deposition Science and Policy*. Czech Geological Survey, Prague, 1995.

Drewnik M.: The effect of environmental conditions on the decomposition rate of cellulose in mountain soils. *Geoderma* 132 (2006) 116 – 130.

Dumat C., Chiquet A., Goody D., Aubry E., Morin G., Juillot F., Benedetti M. F.: Metal ion geochemistry in smelter impacted soils and soil solutions. *Bulletin de la Societe Geologique de France* 172 (2001) 539 – 578.

Emmanuel S., Erel Y.: Implications from concentrations and isotopic data partitioning processes in soils. *Geochimica and Cosmochimica Acta* 66 (2002) 2517 – 2527.

Ettler V., Komárková M., Jehlička J., Coufal P., Hradil D., Machovič V., Delorme F. : Leaching of lead metallurgical slag in citric solutions – implications for disposal and weathering in soil environments. *Chemosphere* 57 (2004) 567 – 577.

Ettler V., Johan Z., Baronnet A., Jankovský F., Gilles Ch., Mihaljevič M., Šebek O., Strnad L., Bezdička P.: Mineralogy of air-pollution-control residues from a secondary lead smelter : environmental implications. *Environmental Science & Technology* 39 (2005a) 9309 – 9316.

Ettler V., Vaněk A., Mihaljevič M., Bezdička P.: Contrasting lead speciation in forest and tilled soils heavily polluted by lead metallurgy. *Chemosphere* 58 (2005b) 1449 – 1459.

Ettler V., Jehlička J., Mašek V., Hruška J.: The leaching behaviour of lead metallurgical slag in high-molecular-weight (HMW) organic solutions. *Mineralogical Magazine* 69 (2005c) 737 – 747.

Ettler V., Mihaljevič M., Šebek O., Strnad L.: Leaching of APC residues from secondary Pb metallurgy using single extraction tests: the mineralogical and the geochemical approach. *Journal of Hazardous Materials* B121 (2005d) 149 – 157.

Ettler V., Mihaljevič M., Šebek O., Nechutný Z.: Antimony availability in highly polluted soils and sediments – a comparison of single extractions. *Chemosphere* 68 (2007) 455 – 463.

Ettler V., Vrtišková R., Mihaljevič M., Šebek O., Grygar T., Drahota P. : Cadmium, lead and zinc leaching from smelter fly ash in simple organic acids – Simulators of rhizosphere soil solutions. *Journal of Hazardous Materials* 170 (2009) 1264 – 1268.

Ettler V., Mihaljevič M., Šebek O.: Antimony and arsenic leaching from secondary lead smelter air-pollution-control residues. *Waste Manage Research* 28 (2010a) 587 - 595.

Ettler V., Tejnecký V., Mihaljevič M., Šebek O., Zuna M., Vaněk A.: Antimony mobility in lead smelter-polluted soils. *Geoderma* 155 (2010b) 409 – 418.

Ettler V., Mihaljevič M., Šebek O., Valigurová R., Klementová M.: Differences in antimony and arsenic releases from lead smelter fly ash in soils. *Chemie der Erde* 72 (2012 a) S4 15 – 22.

Ettler V., Mihaljevič M., Šebek O., Grygar T. M., Klementová M.: Experimental in Situ Transformation of Pb Smelter Fly Ash in Acidic Soils. *Environmental Science & Technology* 46 (2012b) 10539 – 10548.

Fangueiro D., Bermon A., Santos E., Carapuça H., Duarte A.: Heavy metal mobility assessment in sediment based on a kinetic of the EDTA extraction: search for optima experimental conditions. *Analytica Chimica Acta* 459 (2002) 245 – 256.

Feng S., Wang X., Wei G., Peng P., Yang Y., Cao Z.: Leachates of municipal solid waste incineration bottom ash from Macao: Heavy metal concentrations and genotoxicity. *Chemosphere* 67 (2007) 1133 – 1137.

Fernandez C., Labanowski J., Cambier P., Jongmans A. G., van Ort F.: Fate of airborne metal pollution in soils as related to agricultural management: Zn&Pb distributions in soil profiles. *European Journal of Soil Science* 58 (2007) 547 – 559.

Forests I.C.P. – International Co-operative Programme on Assessment and Monitoring of Air Pollution Effects on Forests; Manual Part IIIa: Sampling and Analyses of Soil; Anex 1: Methods for Soil Analyses. *Forest Soil Co-ordinating Centre, Research Institute for Nature and Forest*. Belgium (2006).

Forray F. L., Smith A. M. L., Drouet C., Navrotsky A., Wright K., Hudson-Edwards K. A., Dubbin W. E.: Synthesis, characterization and thermochemistry of a Pb-jarosite. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 74 (2010) 215 – 224.

Fox T. R., Comerford N. B.: Low-molecular-weight organic acids in selected forest soils of the south-eastern USA. *Soil Science Society of America Journal* 54 (1990) 1139 – 1144.

Frouz J., Keplin B., Pižl V., Tajovský K., Starý J., Lukešová A., Nováková A., Balík V., Háněl L., Materna J., Düker Ch., Chalupský J., Rusek J., Heinkele T.: Soil biota and upper soil layer development in two contrasting post-mining chronosequences. *Ecological Engineering* 17 (2001) 275 – 284.

Garrabrants A. C., Kosson D. S.: Use of a chelating agent to determine the metal availability for leaching from soils and wastes. *Waste Management* 20 (2000) 155 – 165.

Genaidy A. M., Sequiera R., Tolaymat T., Kohler J., Rinder M.: Evidence-based integrated environmental solutions for secondary lead smelters: Pollution prevention and waste minimization technologies and practises. *Science of the Total Environment* 407 (2009) 3239 – 3268.

Geysen D., Imbrechts K., Vandecasteele C., Jaspers M., Wauters G.: Immobilization of lead and zinc in scrubber residues from MSW combustion using soluble phosphates. *Waste Management* 24 (2004) 471 – 481.

Giusti L., Polo M. C.: A review of the glass-making industry of Murano (Venice, Italy) under an environmental perspective. *Environmental Management and Health* 13 (2002) 40 – 54.

Giusti L., Zhang Ch.: Trace elements in the Venetian lagoon around the Island of Murano (Venice, Italy) In 25th conference Heavy metals and sediments, mussels and marine water from Murano (Venice, Italy) 2000 *Environmental Geochemistry and Health* 2001.

Hammel W., Debus R., Steubing L.: Mobility of antimony in soil and its availability to plants. *Chemosphere* 41 (2000) 1791 – 1798.

He M.: Distribution and phytoavailability of antimony at an antimony mining and smelting area, Hunan, China. *Environmental Geochemistry and Health* 29 (2007) 209 – 219.

Hu X., He M., Li S., Guo X.: The leaching characteristics and changes in the leached layer of antimony-bearing ores from China. *Journal of Geochemical Exploration* 176 (2017) 76 – 84.

- Herath I., Vithanage M., Bundschuh J.: Antimony as a global dilemma: Geochemistry, mobility, fate and transport. *Environmental Pollution* 223 (2017) 545 – 559.
- Hong K-J., Tokunaga S., Kajiuchi T.: Extraction of heavy metals from MSW incinerator fly ashes by chelating agents. *Journal of Hazardous Materials* B75 (2000) 57 – 73.
- Hower J. C., Robertson J. D., Thomas G. A., Wong A.S., Schram W. H., Graham U. M., Rathbone R. F., Robl T. R.: Characterization of fly ash from Kentucky power plants. *Fuel* 75 (1996) 403 – 411.
- Jain C. K.: Metal fractionation study on bed sediments of River Yamuna, India. *Water Research* 38 (2004) 569 – 578.
- Jegadeesan G., Al-Abed S. R., Pinto P.: Influence of trace metal distribution on its leachability from coal fly ash. *Fuel* 87 (2008) 1887 – 1893.
- Johnson M., Roberts D.: Lead and zinc in the terrestrial environment around derelict metalliferous mines in Wales (U. K.). *The Science of the Total Environment* 10 (1978) 61-78.
- Jones D. L.: Organic acids in the rhizosphere – a critical review. *Plant and Soil* 205 (1998) 25–44.
- Jung M. Ch., Thornton I.: Heavy metal contamination of soils and plants in the vicinity of a lead-zinc mine, Korea. *Applied Geochemistry* 11 (1996) 53 – 59.
- Kabala C., Singh B. R.: Fractionation and Mobility of Cooper, Lead, Zinc in Soil Profiles in the Vicinity of a Copper Smelter. *Journal of Environmental Quality* 30 (2001) 485 – 492.
- Kabata-Pendias A., Pendias H.: Trace elements in soils and plants. CRC Press, Boca Raton. 1984.
- Kabata-Pendias A.: Behavioural properties of trace metals in soils. *Applied Geochemistry* Suppl. Issue 2 (1993) 3 – 9.
- Kida A., Noma Y., Ikara T.: Chemical speciation and leaching properties of elements in municipal incinerator ashes, *Waste Management* 16 (1996) 527 – 536.
- Kirsch a kol.: Historie sklářské výroby v českých zemích, II. díl/2 : Od konce 19. století do devadesátých let 20. století. Academia 2003.
- Kněsl I., Kříbek B., Mihaljevič M., Šikl J., Buda J., Lukeš P.: Kontaminace půd těžkými kovy v okolí závodu na výrobu olovnatého skla ve Světlé nad Sázavou. In *Geoscience Research Reports for 2009*, 223- 228. Česká geologická služba, Praha 2010.
- Kochergina Y.V., Udatný M., Mihaljevič M., Penízek V.: Mobility of Pb, Zn, Cu and As in disturbed forest soils affected by acid rain. *Environmental Monitoring and Assessment* 189 (11) (2017) 570.

- Labanowski J., Monna F., Berton A., Cambier, P., Fernandez Ch., Lamy I., van Oort, F.: Kinetic extractions to assess mobilization of Zn, Pb, Cu and Cd in a metal-contaminated soil : EDTA vs. citrate. *Environmental Pollution* 152 (2008) 693 – 701.
- Lambert M., Pierzynski G., Erickson L., Schnoor J.: Remediation of Lead-, Zinc- and Cadmium-contaminated soils. In Contaminated Land and its Remediation The Royal Society of Chemistry, 1997
- Lee S., Park H., Lee Ch-H., Lee M., Pak H., Chung K.: Clean technology in the crystal glass industry. *Journal of Cleaner Production* 5 (1997) 207 – 210.
- Manz M., Weissflog L., Kühne R., Schüürmann G.: Ecotoxicological Hazard and Risk Assessment of Heavy Metal Contents in Agricultural Soils of Central Germany. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 42 (1999) 191 – 201.
- Mihaljevič M., Ettler V., Šebek O., Drahotka P., Strnad L., Procházka R., Zeman J., Sracek O.: Alteration of arsenopyrite in soils under different vegetation covers. *Science of the Total Environment* 408 (2010) 1286 – 1294.
- Murciego A. M., Sánchez A. G., Gonzáles M.A.R., Gil E.P., Gordillo C.T., Fernández J.C., Triguero T.B.: Antimony distribution and mobility in topsoils and plants (*Cytisus sriatus*, *Cistus ladanifer*, *Dittrichia viscosa*) from polluted Sb-mining areas in Extremadura (Spain). *Environmental Pollution* 145 (2007) 15 – 21.
- Navas A., Lindhorfer H.: Geochemical speciation of heavy metals in semiarid soils of the Ebro Valley (Spain). *Environment International* 29 (2003) 61–68.
- Nemati K., Abu Bakar N. K., Abas M. R., Sobhanzadeh, E.: Speciation of heavy metals by modified BCR sequential extraction procedure in different depths of sediments from Sungai Buloh, Selangor, Malaysia. *Journal of Hazardous Materials* 192 (2011) 402 – 410.
- Oomen A. G., Tolls J., Sips A. J. A. M., Hoop M. A. G. T. V. d.: Lead Speciation in Artificial Human Digestive Fluid. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology* 44 (2003a) 107 – 115.
- Oomen A. G., Tolls J., Sips A. J. A. M., Groten J. P.: *In Vitro* Intestinal Lead Uptake and Transport in Relation to Speciation. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology* 44 (2003b) 116 – 124.
- Ort van F., Jongmans A. G., Citeau L., Lamy I., Chevallier P.: Microscale Zn and Pb distribution patterns in subsurface soil horizons: an indication for metal transport dynamics. *European Journal of Soil Science* 57 (2006) 154 – 166.
- Oulehle F., Hruška J.: Tree species (*Picea abies* and *Fagus sylvatica*) effects on soil water acidification and aluminium chemistry at sites subjected to long-term acidification in the Ore Mts., Czech Republic. *Journal of Inorganic Biochemistry* 99 (2005) 1822 – 1829.
- Oulehle F., Hofmeister J., Cudlín P., Hruška J.: The effect of reduced atmospheric deposition on soil and soil solution chemistry at a site subjected to long-term acidification, Načetín, Czech Republic. *Science of the Total Environment* 370 (2006) 532 – 534.

Oulehle F., Hofmeister J., Hruška J.: Modelling of the long-term effect of tree species (Norway spruce and European beech) on soil acidification in the Ore Mountains. *Ecological Modelling* 204 (2007) 359 – 371.

Pandey V. Ch., Singh, N.: Impact of fly ash incorporation in soil systems. *Agriculture, Ecosystems and Environment* 136 (2010) 16 – 27.

Perin G., Craboledda L., Lucchese L., Cirillo R., Dotta L., Orio A. A.: Heavy metal speciation in the sediments of Northern Adriatic Sea. A new approach for environmental toxicity determination. In proceeding of: *International Conference „Heavy Metals in the Environment“*. Vol. 2 (1985) 454-456.

Pierart A., Shahid M., Séjalon-Delmas N., Dumat C.: Antimony bioavailability: knowledge and research perspectives for sustainable agricultures. *Journal of Hazardous Materials* 289 (2015) 219 – 234.

prEN 14997:2004 European standard prEN 14997 Characterization of waste. Leaching behaviour tests – Influence of pH on leaching with continuous pH-control. CEN European Committee for Standardization 2004.

Prokop Z., Cupr P., Zlevorova-Zlamalikova V., Komarek J., Dusek L., Holoubek I.: Mobility, bioavailability, and toxic effects of cadmium in soil samples. *Environmental Research* 91 (2003) 119 – 126.

Querol X., Alastuey A., Moreno N., Alvarez-Ayuso E., García-Sánchez A., Cama J., Ayora C., Simón M.: Immobilization of heavy metals in polluted soils by the addition of zeolitic material synthesized from coal fly ash. *Chemosphere* 62 (2006) 171 – 180.

Rampazo G., Masiol M., Visin F., Rampado E., Pavoni B.: Geochemical characterization of PM₁₀ emitted by glass factories in Murano, Venice (Italy). *Chemosphere* 71 (2008) 2068 – 2075.

Rauret G., López-Sánchez J. F., Sahuquillo A., Davidson C., Ure A., Quevauviller P.: Improvement of the BCR three step sequential extraction procedure prior to the certification of new sediment and soil reference materials. *Journal of Environmental Monitoring*, 1 (1999) 57 – 61.

Riehl A., Elsass F., Duplay J., Huber F., Trautmann M.: Changes in soil properties in a fluvisoil (calcaric) amended with coal fly ash. *Geoderma* 155 (2010) 67 – 74.

Rodríguez L., Ruiz E., Alonso-Azcárate J., Rincón J.: Heavy metal distribution and chemical speciation in tailings and soils around a Pb-Zn mine in Spain. *Journal of Environmental Management* 90 (2009) 1106 – 1116.

Rossini P., Matteucci G., Guerzoni S.: Atmospheric fall-out of metals around the Murano glass-making district (Venice, Italy). *Environmental Science and Pollution Research* 17 (2010) 40 – 48.

Ruby M. V., Davis A., Schoof R., Eberle S., Sellstone Ch. M.: Estimation of Lead and Arsenic Bioavailability Using a Physiologically Based Extraction Test. *Environmental Science & Technology* 30 (1996) 422 – 430.

Sahuquillo A., Rigol A., Rauret G.: Overview of the use of leaching / extraction tests for risk assessment of trace metals in contaminated soils and sediments. *Trends in Analytical Chemistry* 22 (2003) 152 – 159.

Seigneur N., Bulteel D., Damidot D., Gauthier A., Potdevin J. L.: Weathering of metallurgical slags heaps: multiexperimental approach of the chemical behaviours of lead and zinc. *WIT Transactions on Ecology and the Environment* 92 (2006) 31 – 41.

Shim Y. S., Rhee S. W., Lee W. K.: Comparison of leaching characteristics of heavy metals from bottom and fly ashes in Korea and Japan. *Waste Management* 25 (2005) 473 – 480.

Singh K. P., Mohan D., Singh V. K., Malik A.: Studies on distribution and fractionation of heavy metals in Gomti river sediments – a tributary of the Ganges, India. *Journal of Hydrology* 312 (2005) 14 – 27.

Sobanska S., Ledésert B., Deneele D., Laboudigue A.: Alteration in soils of slag particles resulting from lead smelting. *Earth and Planetary Sciences* 331 (2000) 271–278.

Song J., Guo Z-h., Xiao X-y., Miao X-f., Wang F-y.: Environmental availability and profile characteristics of arsenic, cadmium, lead and zinc in metal-contaminated vegetable soils. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China* 19 (2009) 765-772.

Sutherland R. A., Tack F. M. G.: Determination of Al, Cu, Fe, Mn, Pb and Zn in certified reference materials using the optimized BCR sequential extraction procedure. *Analytica Chimica Acta* 454 (2002) 249 – 257.

Takaoka M., Yamamoto T., Tanaka T., Takeda N., Oshita K., Uruga T.: Direct Speciation of Lead, Zinc and Antimony in Fly Ash from Waste Treatment Facilities by XAFS spectroscopy. *Physica Scripta* T115 (2005) 943–945.

Tembo B. D., Sichilongo K., Cernak J.: Distribution of copper, lead, cadmium and zinc concentrations in soils around Kabwe town in Zambia. *Chemosphere* (2006) 63 497 – 501.

Tessier A., Campbell P., Bisson M.: Trace metal speciation in the Yamoaka and St. Francois Revers (Quebec). *Canadian Journal of Life Sciences* 17 (1980) 90 – 105.

Vaněk A., Borůvka L., Drábek O., Mihaljevič M., Komárek M.: Mobility of lead, zinc and cadmium in alluvial soils heavily polluted by smelting industry. *Plant Soil Environment* 51 (2005) 316 – 321.

Vítková M., Ettler V., Šebek O., Mihaljevič M., Grygar T., Rohovec J.: The pH-dependent leaching of inorganic contaminants from secondary lead smelter fly ash. *Journal of Hazardous Materials* 167 (2009) 427 – 433.

Waterlot C., Bidar G., Pelefrène A., Roussel H., Fourrier H., Douay F.: Contamination, Fractionation and Availability of Metals in Urban Soils in the Vicinity of Former Lead and Zinc Smelters, France. *Pedosphere* 23 (2013) 143 – 159.

Weiss D. a kol.: Metody chemické analýzy nerostných surovin, Ústřední ústav geologický, Praha 1983, 156 stran.

German

Zbíral J., Honsa I., Malý S.: Methods of soil analysis (in Czech), Central Institute for supervising and testing in agriculture, Brno 1997, 150pp.

Zhang Ch., Selinus O., Kjellström G.: Discrimination between natural background and anthropogenic pollution in environmental geochemistry – exemplified in an area of south-eastern Sweden. *The Science of the Total Environment* 243/244 (1999) 129 – 140.

Legislativní předpisy

German Federal Ministry of the Environment: Novelle Zur Verordnung über das Aufringen von Klärschlaum (Bundesgesetzblatt) 1992.

Uradni List R. S.: Uredba o mejnih opozorilnih in kriticnih Emisijskih vrednostih nevarnih snovi v tleh. *Uradni list* 68 (1996) 5773 – 5774.

Směrnice Rady 69/493/EHS o sblížení právních předpisů členských států týkajících se křišťálového skla.

Vyhláška č. 379/2000 Sb., kterou se stanoví podmínky pro určování jednotlivých druhů křišťálového skla, jejich vlastností a způsoby označování výrobků z křišťálového skla.

Vyhláška č. 294/2005 Sb., o podmínkách ukládání odpadů na skládky a jejich využívání na povrchu terénu a změně vyhlášky č. 383/2001 Sb., o podrobnostech nakládání s odpady, ve znění pozdějších předpisů.

Vyhláška o Katalogu odpadů č. 93/2016 Sb.

Vyhláška č. 153/2016 Sb., o stanovení podrobností ochrany kvality zemědělské půdy a o změně vyhlášky č. 13/1994 Sb., kterou se upravují některé podrobnosti ochrany zemědělského půdního fondu.

Zákon o odpadech a o změně některých dalších zákonů č. 185/2001 Sb., ve znění pozdějších předpisů.

7) Přílohy

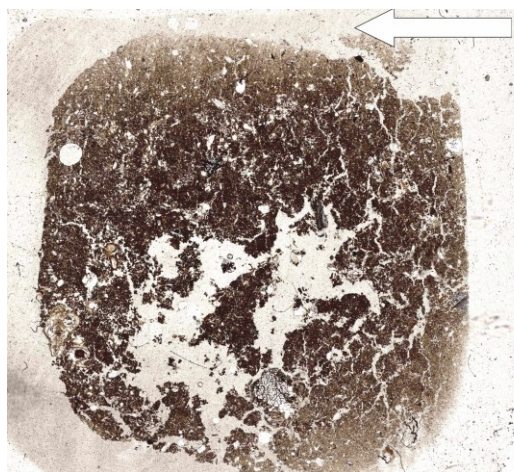
7.1) Kontrola přesnosti a správnosti analýzy Zn, Ba, Pb a Sb

NIST 2711 (n = 3)	Zn (mg/kg)	Ba (mg/kg)	Pb (mg/kg)	Sb (mg/kg)
naměřené hodnoty	347±45	642±17	1238±186	17,9±0,8
certifikované hodnoty	350,4±4,8	726±38	1162±31	19,4±1,8
NIST 2711a (n = 3)	Zn (mg/kg)	Ba (mg/kg)	Pb (mg/kg)	Sb (mg/kg)
naměřené hodnoty	369±26	684±23	1303±12	21,1±0,3
certifikované hodnoty	414±11	730±15	1400±10	23,8±1,4

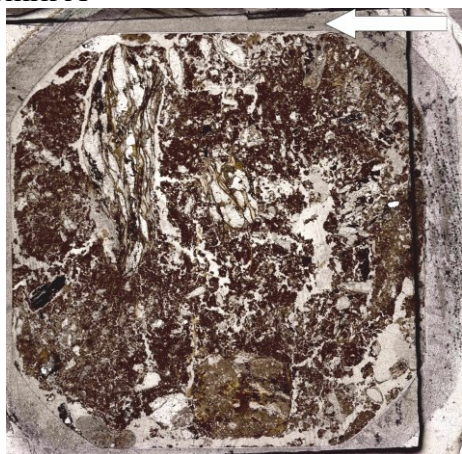
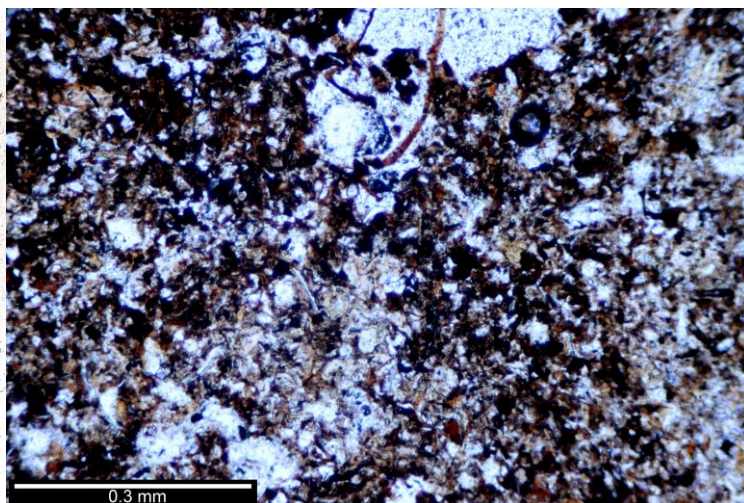
BCR 483 (n = 2)	krok I	krok II	krok III	krok IV	celkem
Zn (mg/kg)					
naměřené hodnoty	376±24	446±39	60±1.0	43.2±6.8	926±71
indikativní hodnoty	441±39	438±56	37.1±9.9	82.1±9.6	998±70
Pb (mg/kg)					
naměřené hodnoty	0,314±0,31	369±27	104±4	14,6±3,3	487±38
indikativní hodnoty	0,756±0,70	379±21	66,5±22	76,9.1±17	501±47

Tabulka P1 Kontrola přesnosti a správnosti laboratorních analýz s použitím Standardních referenčních materiálů NIST 2711; NIST 2711a; a certifikovaného referenčního materiálu BCR 483.

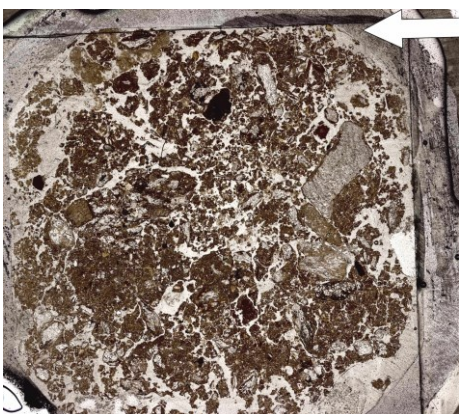
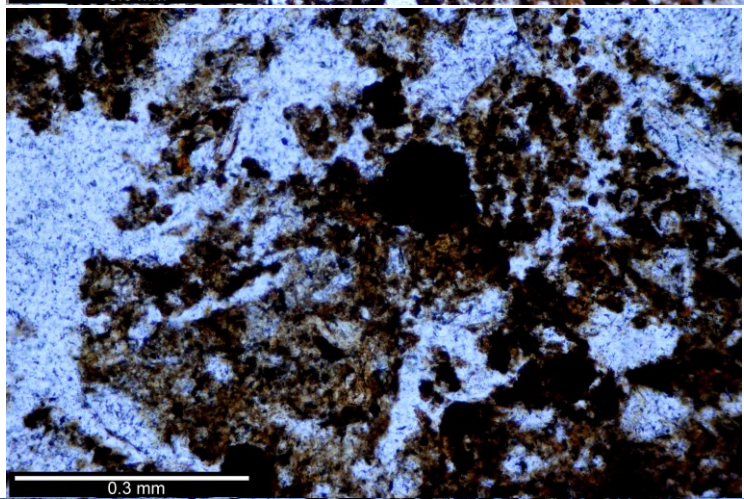
7.2) Mikrofotografie nábrusů jednotlivých půdních profilů



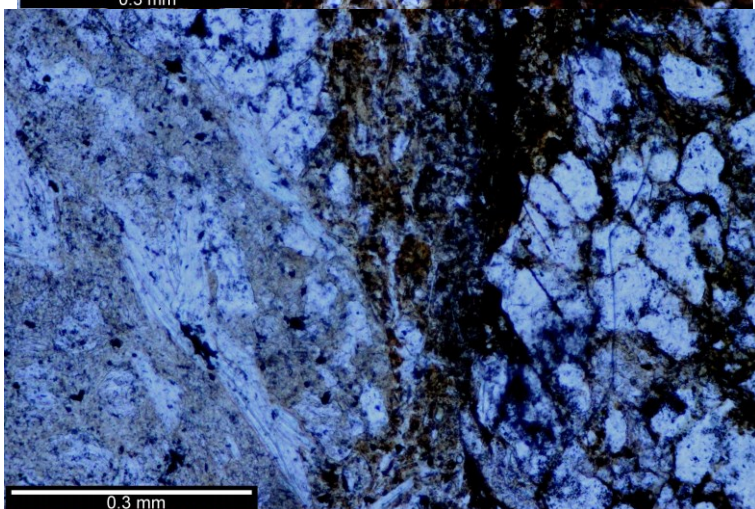
Smrk A



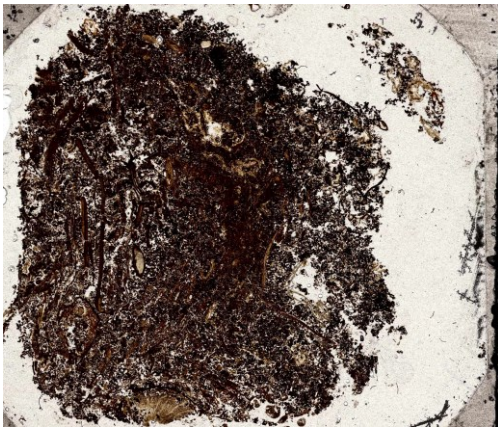
Smrk B



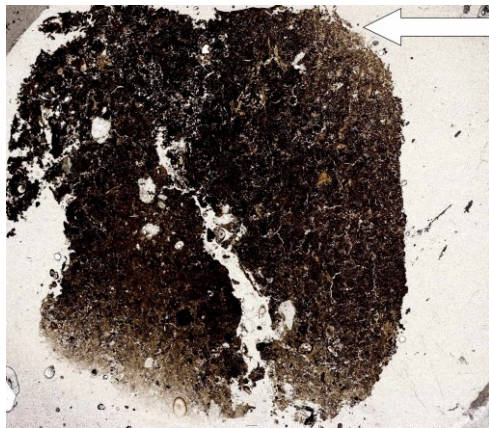
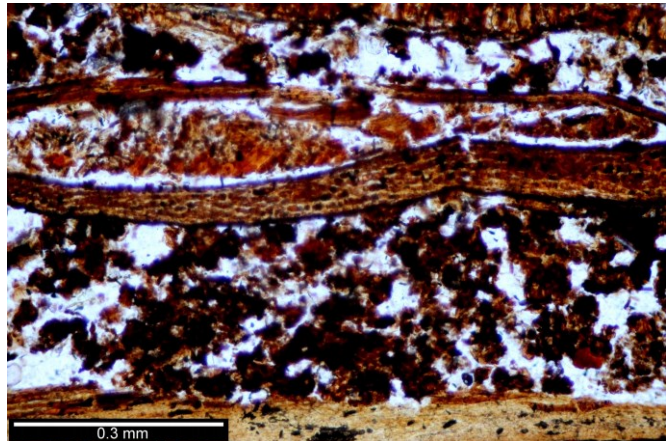
Smrk C



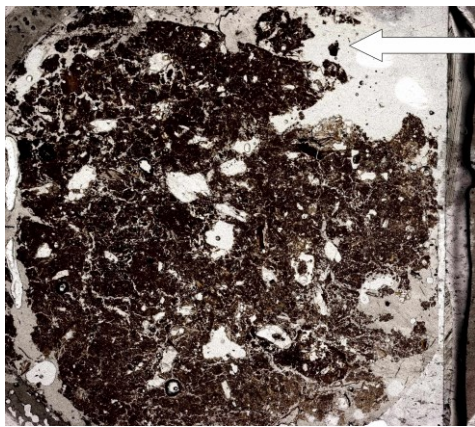
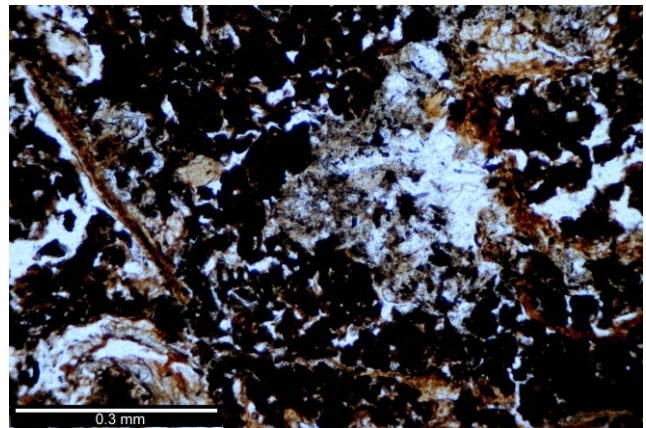
Obrázek P1 Mikrofotografie nábrusů jednotlivých profilů půdy smrkového lesa.



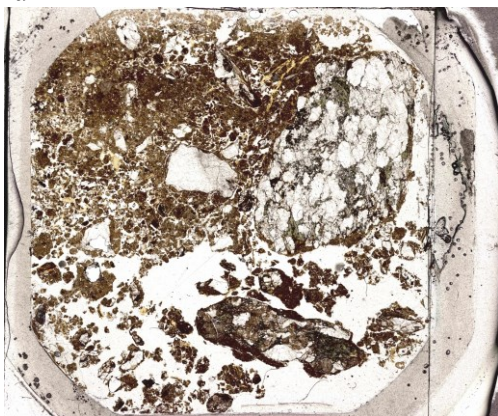
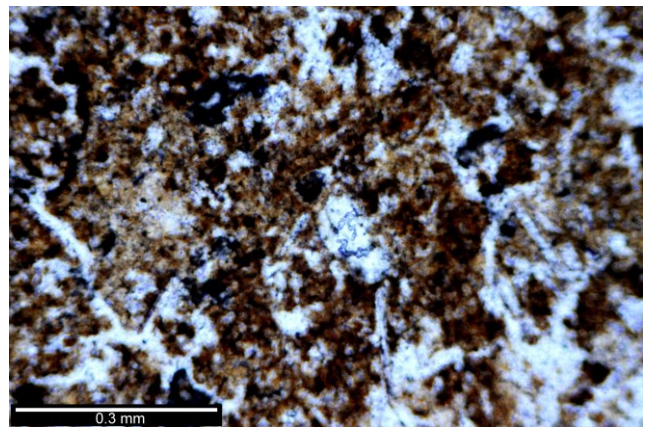
Buk A0



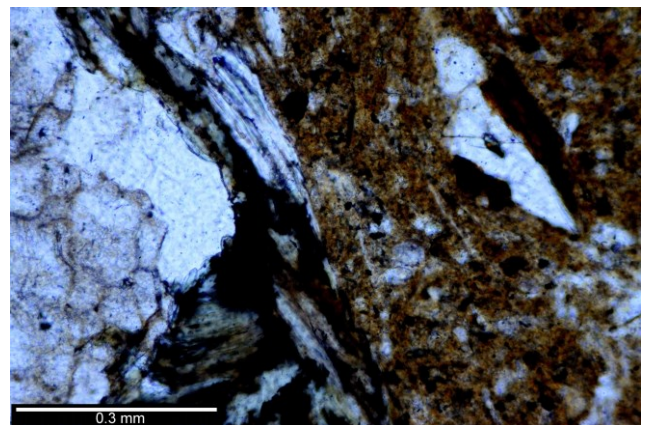
Buk A



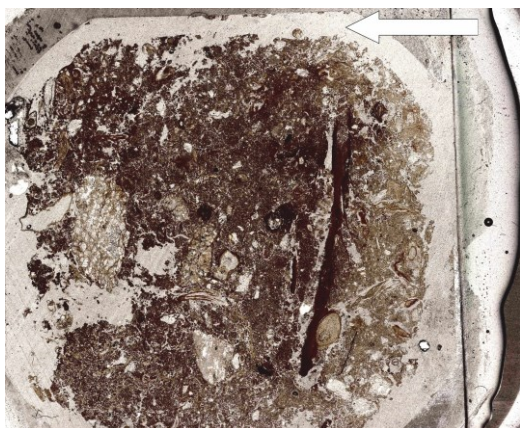
Buk B



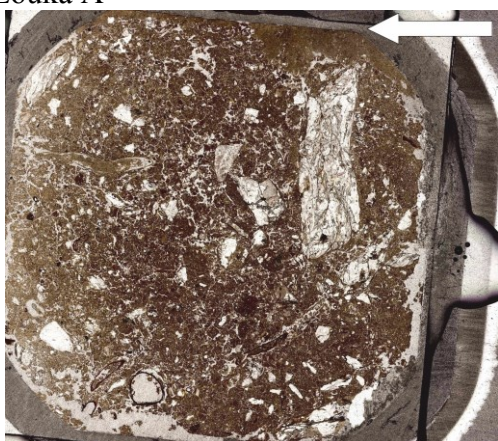
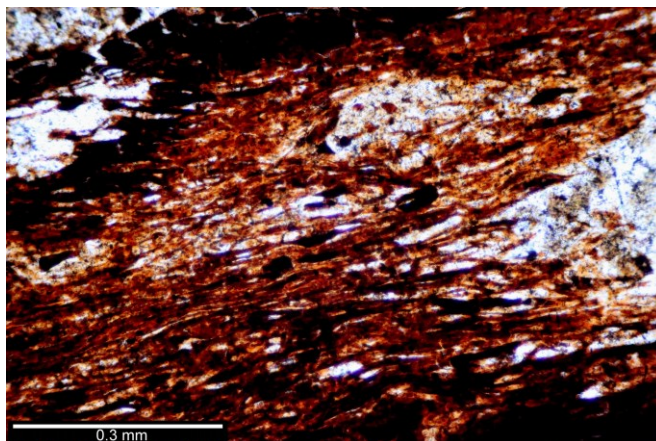
Buk C



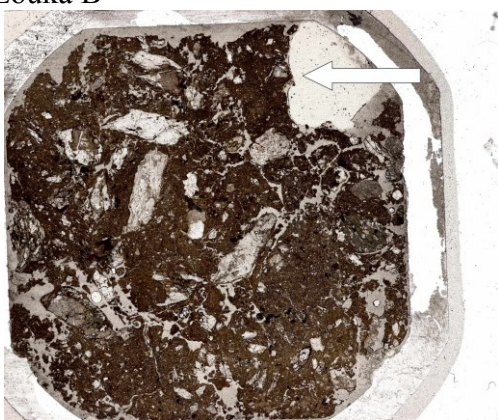
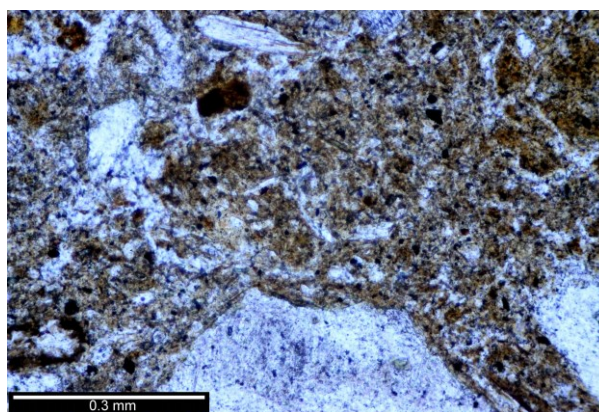
Obrázek P2 Mikrofotografie nábrusů jednotlivých profilů půdy bukového lesa.



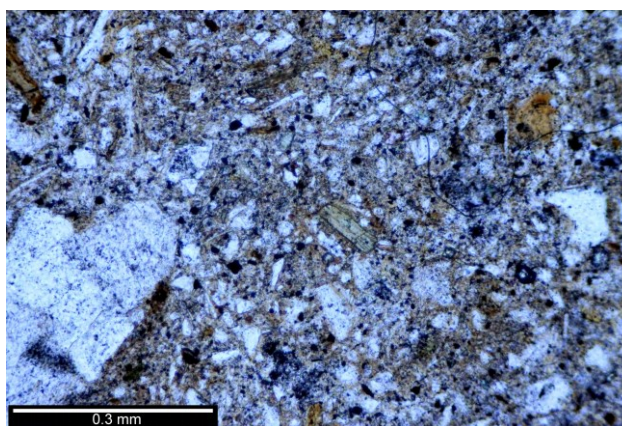
Louka A



Louka B



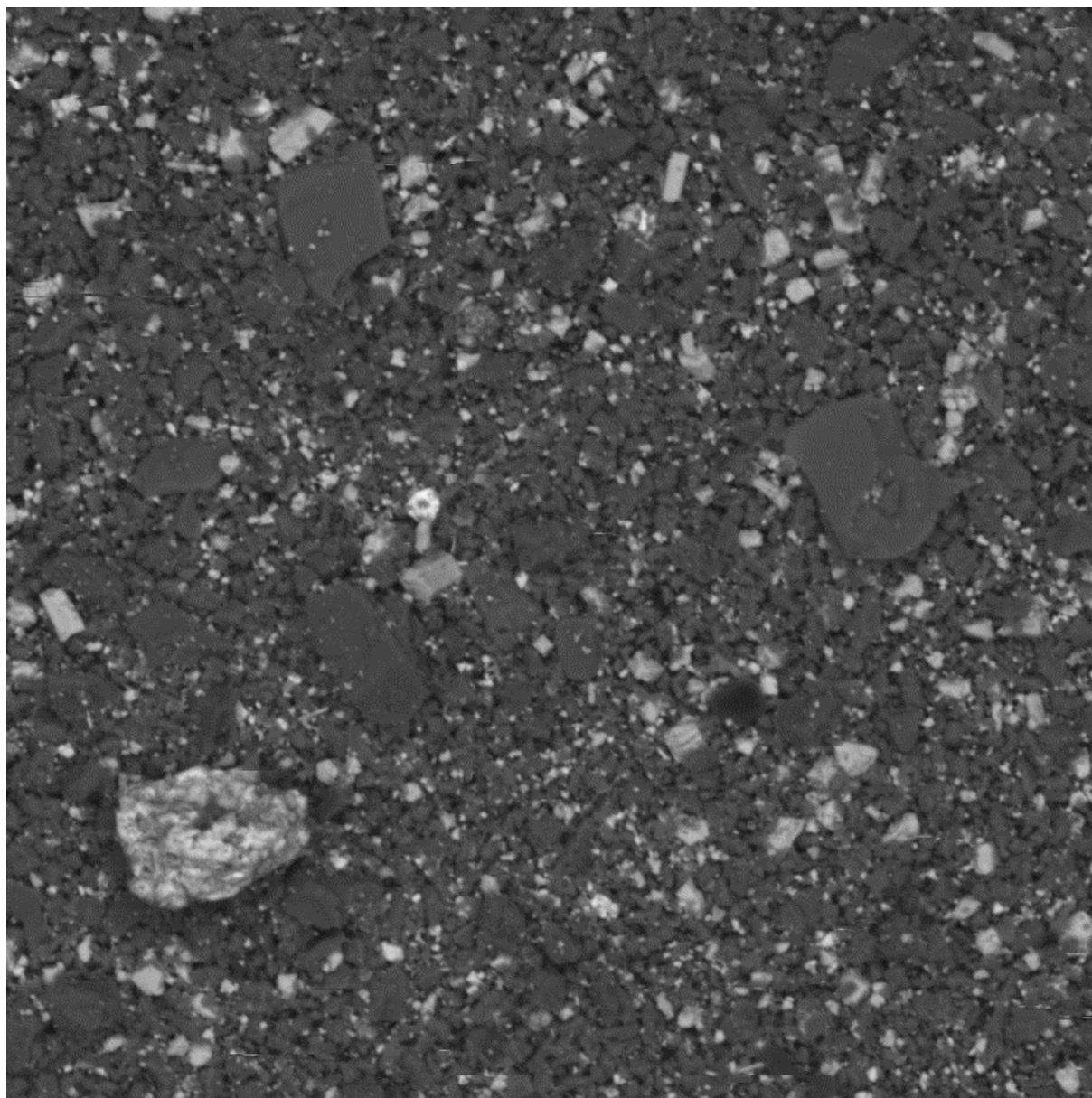
Louka C



Obrázek P3 Mikrofotografie nábrusů jednotlivých profilů půdy nezalesněné plochy.

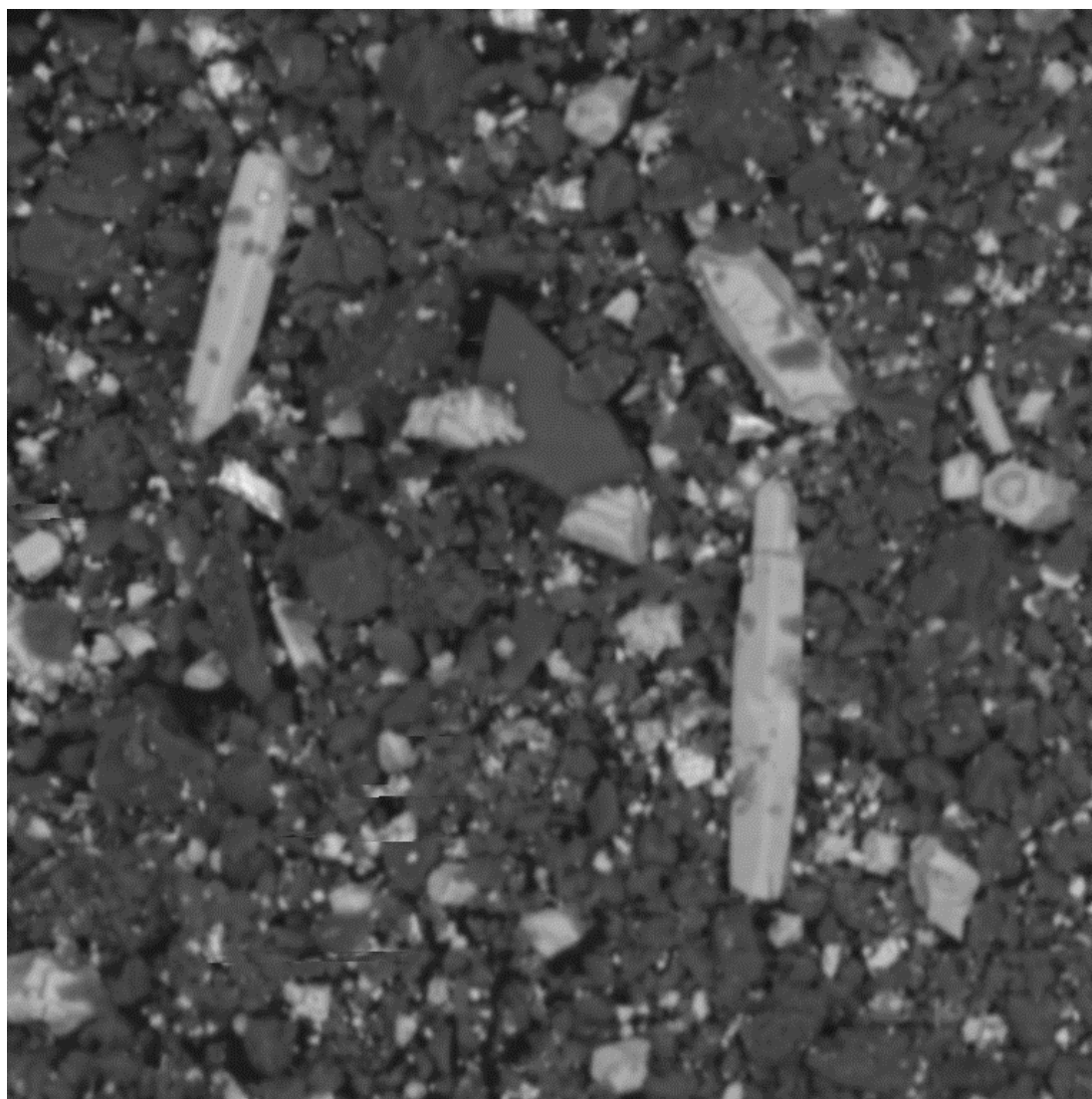
7.3) EDS/SEM

Mikrofotografie ze skenovacího elektronového mikroskopu doplněné energiově disperzními spektry



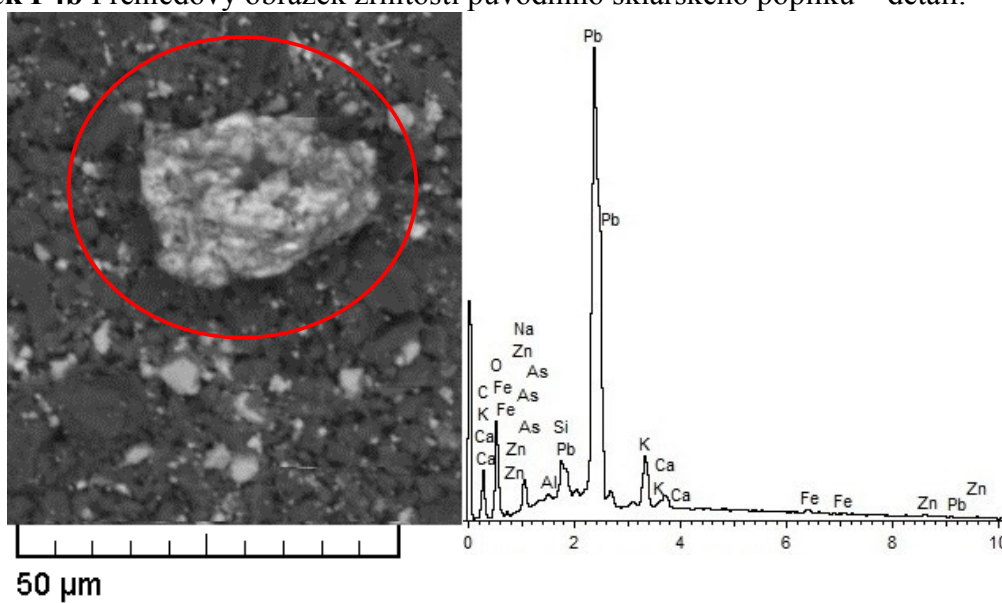
50 μm

Obrázek P4a Přehledový obrázek zrnitosti původního sklářského popílku.



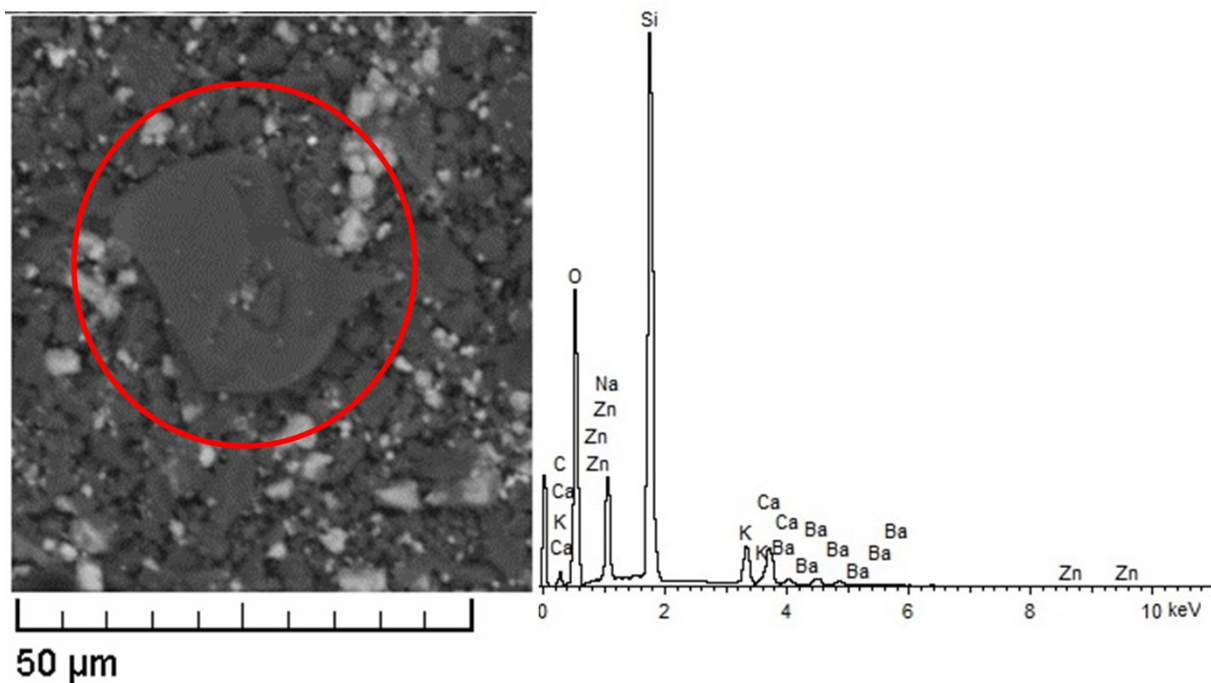
20 µm

Obrázek P4b Přehledový obrázek zrnitosti původního sklářského popílku – detail.

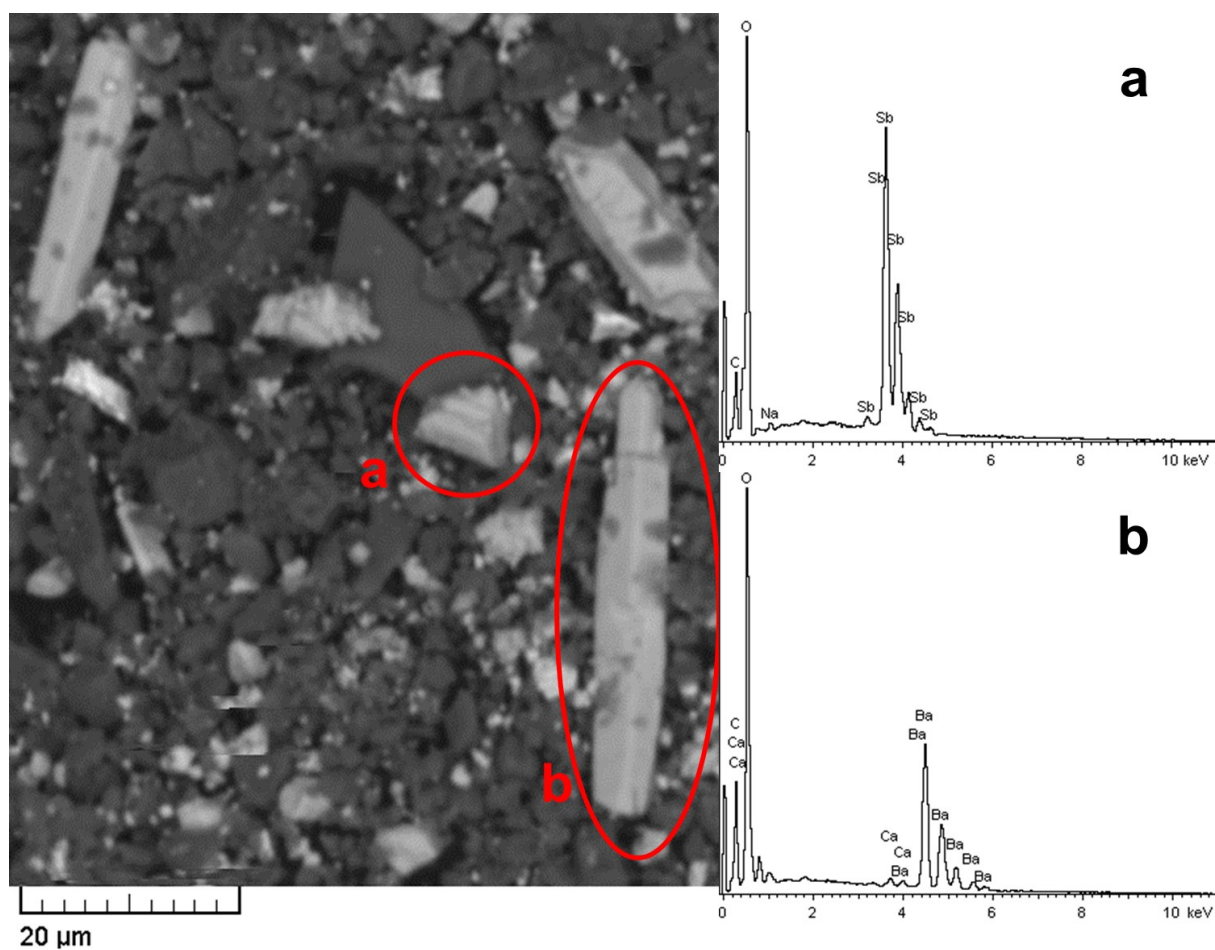


50 µm

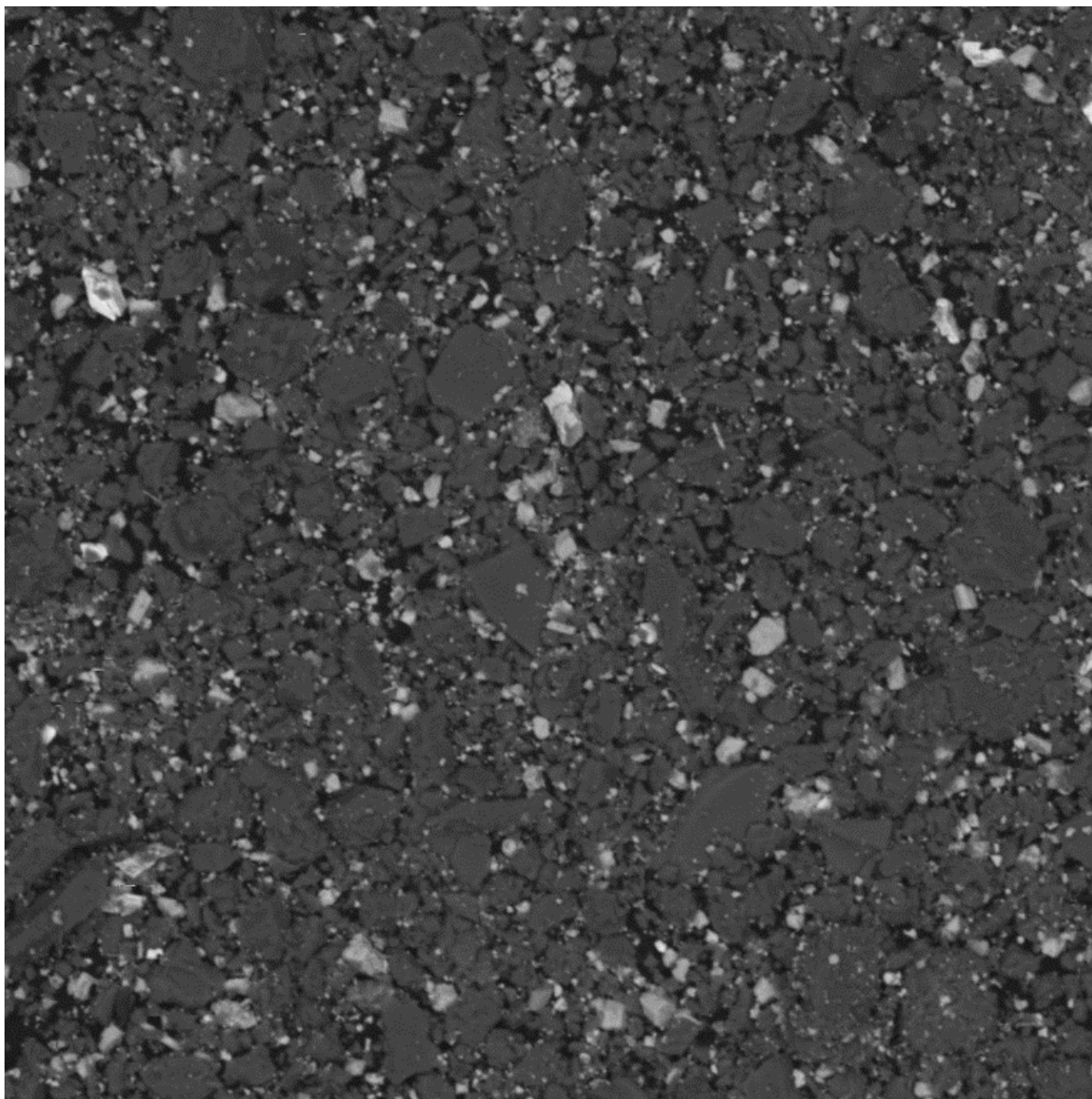
Obrázek P5a Neurčená fáze Pb s příměsemi Ca, Fe, Zn, As v původním sklářském popílku.



Obrázek P5b Křemen v původním sklářském popílku.

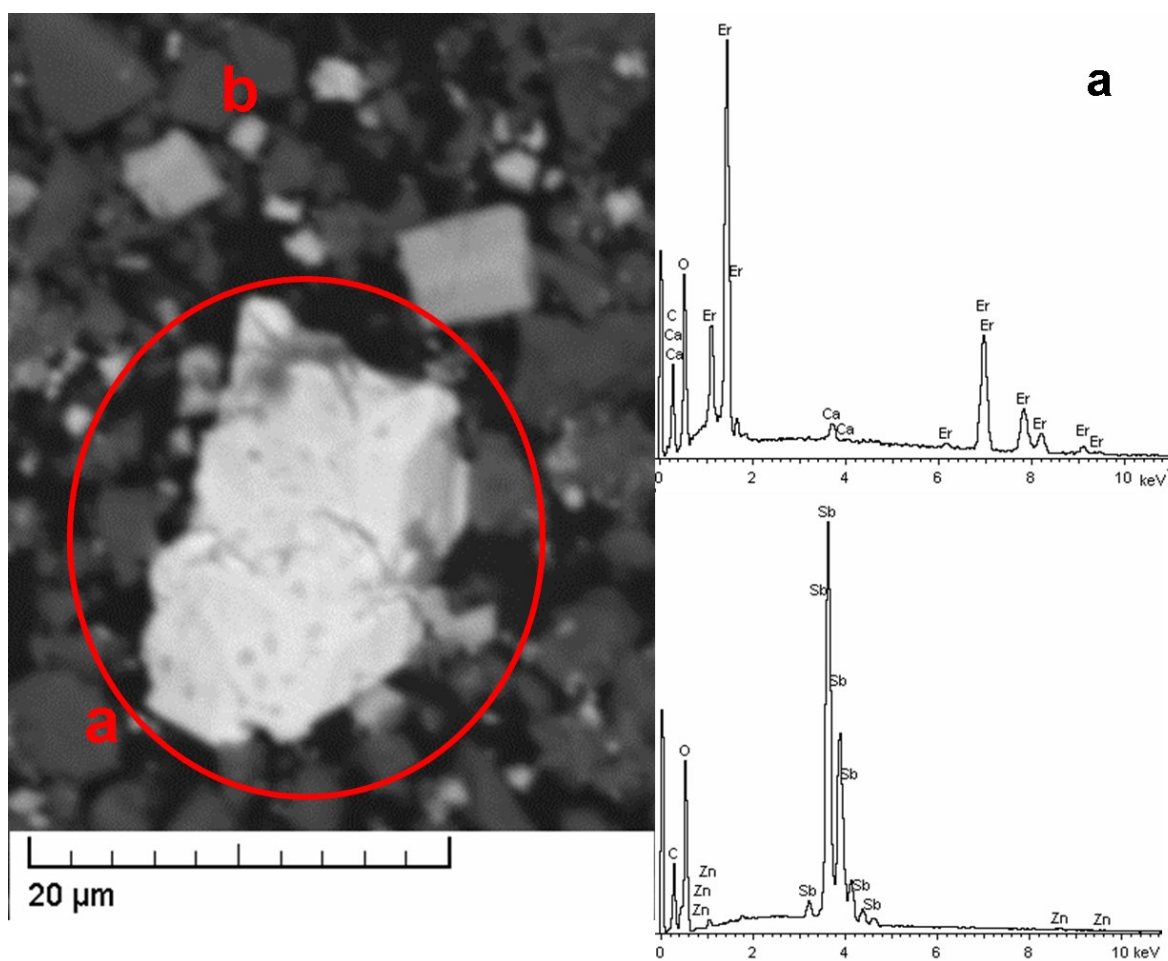


Obrázek P5c Senarmontit (a) a witherit (b) v původním sklářském popílku.

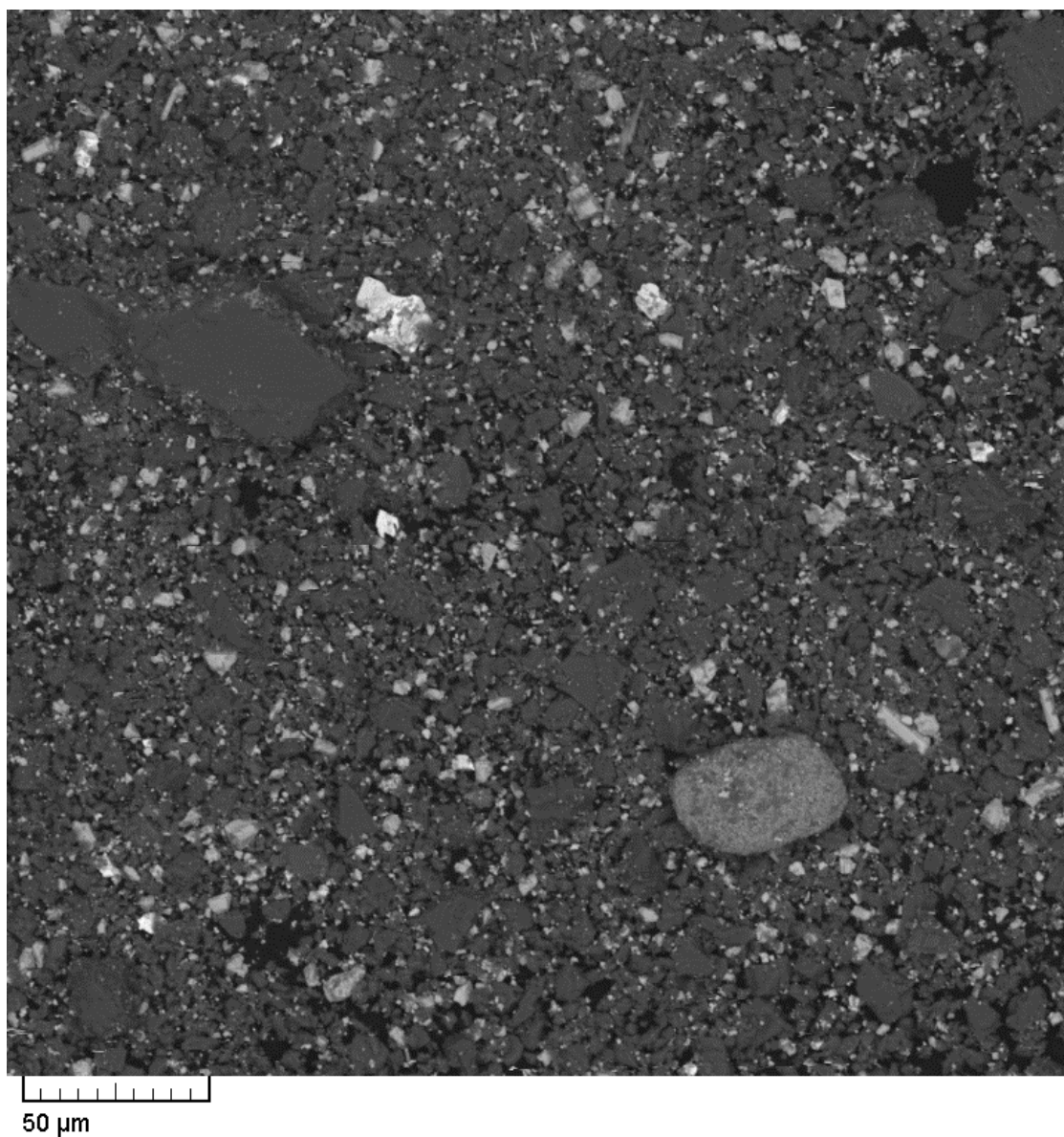


50 μm

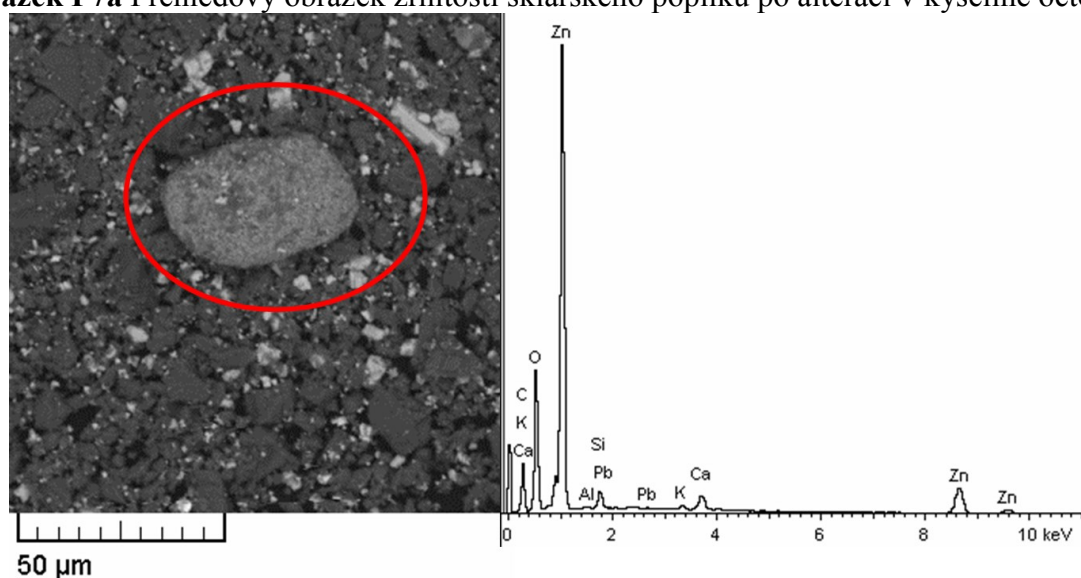
Obrázek P6a Přehledový obrázek zrnitosti sklářského popílku po alteraci v kyselině citronové.



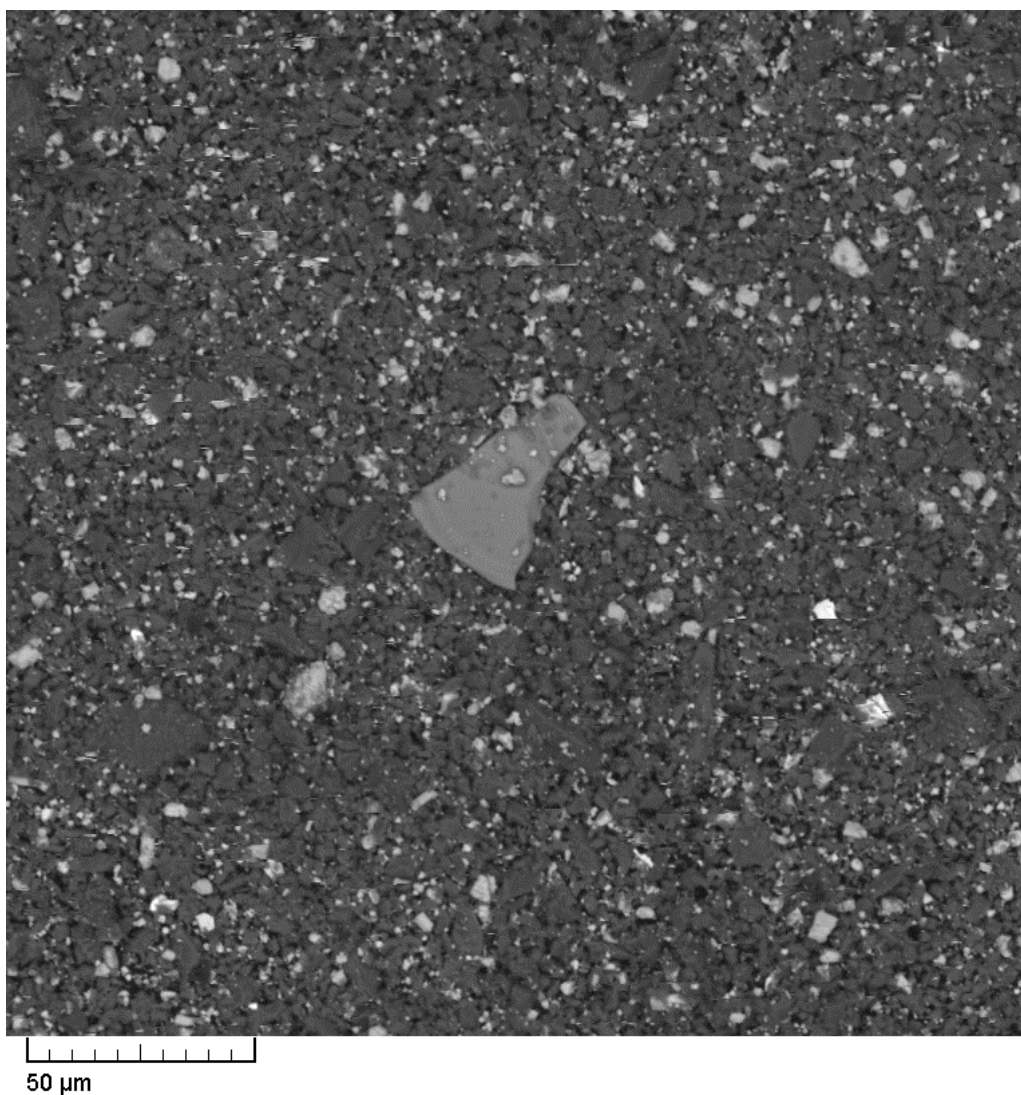
Obrázek P6b Fáze v popílku po alteraci v kyselině citronové. Neurčená fáze Er, vzhledem ke spektru pravděpodobně oxid erbia Er_2O_3 (a), senarmontit (b).



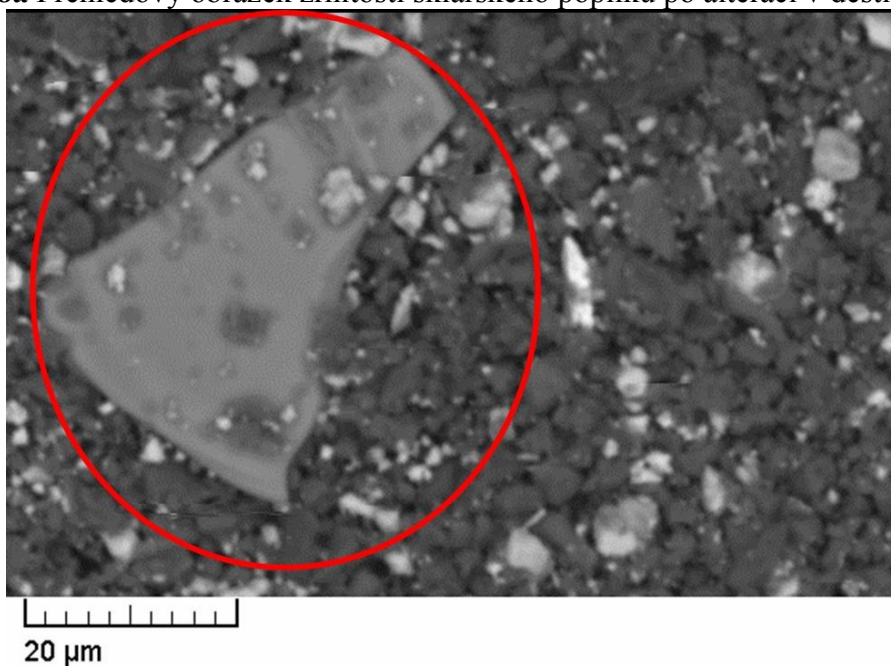
Obrázek P7a Přehledový obrázek zrnitosti sklářského popílku po alteraci v kyselině octové.



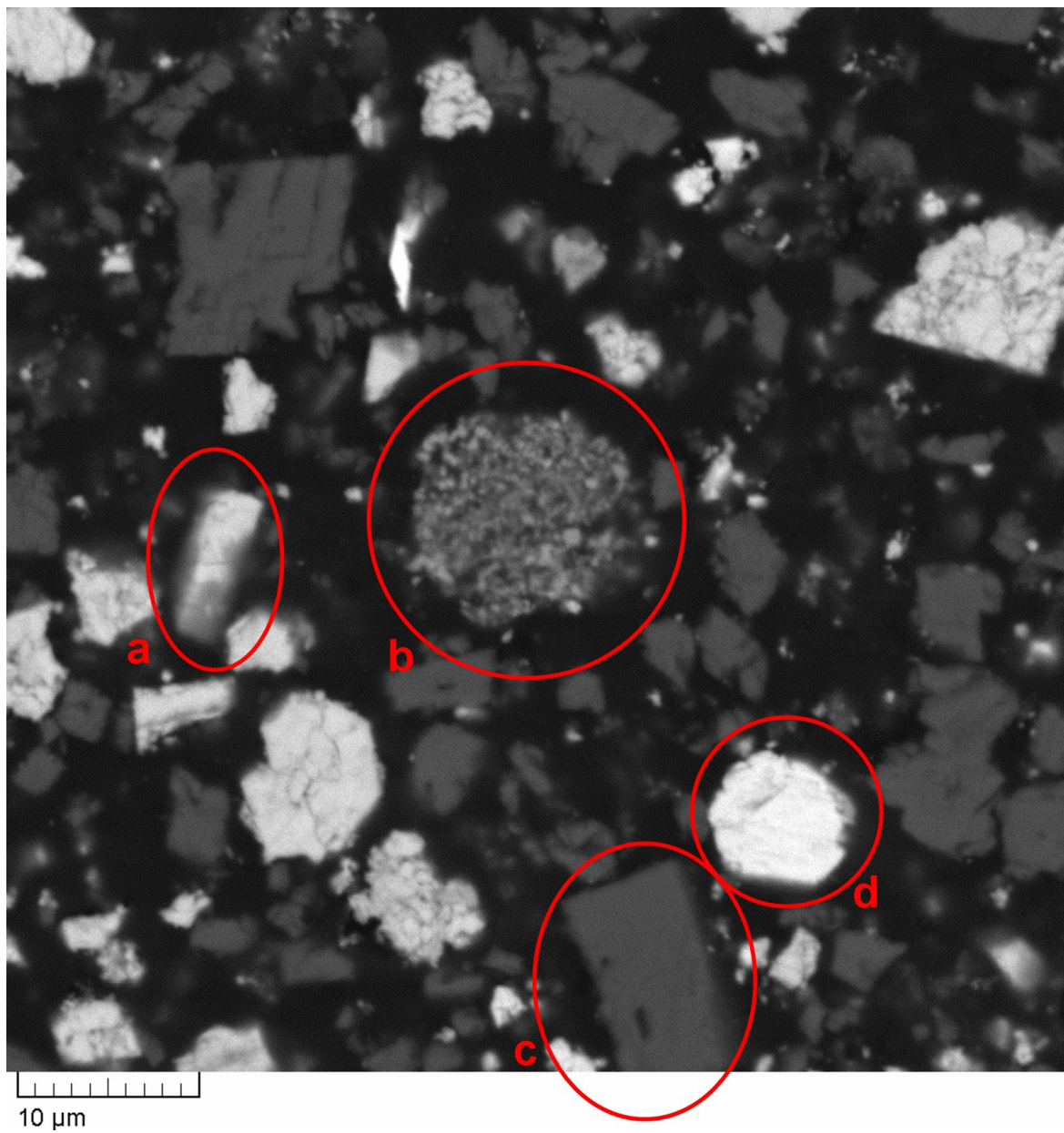
Obrázek P7b Fáze v popílku po alteraci v kyselině octové. Neurčená fáze Zn vzhledem ke spektru pravděpodobně zinkit.

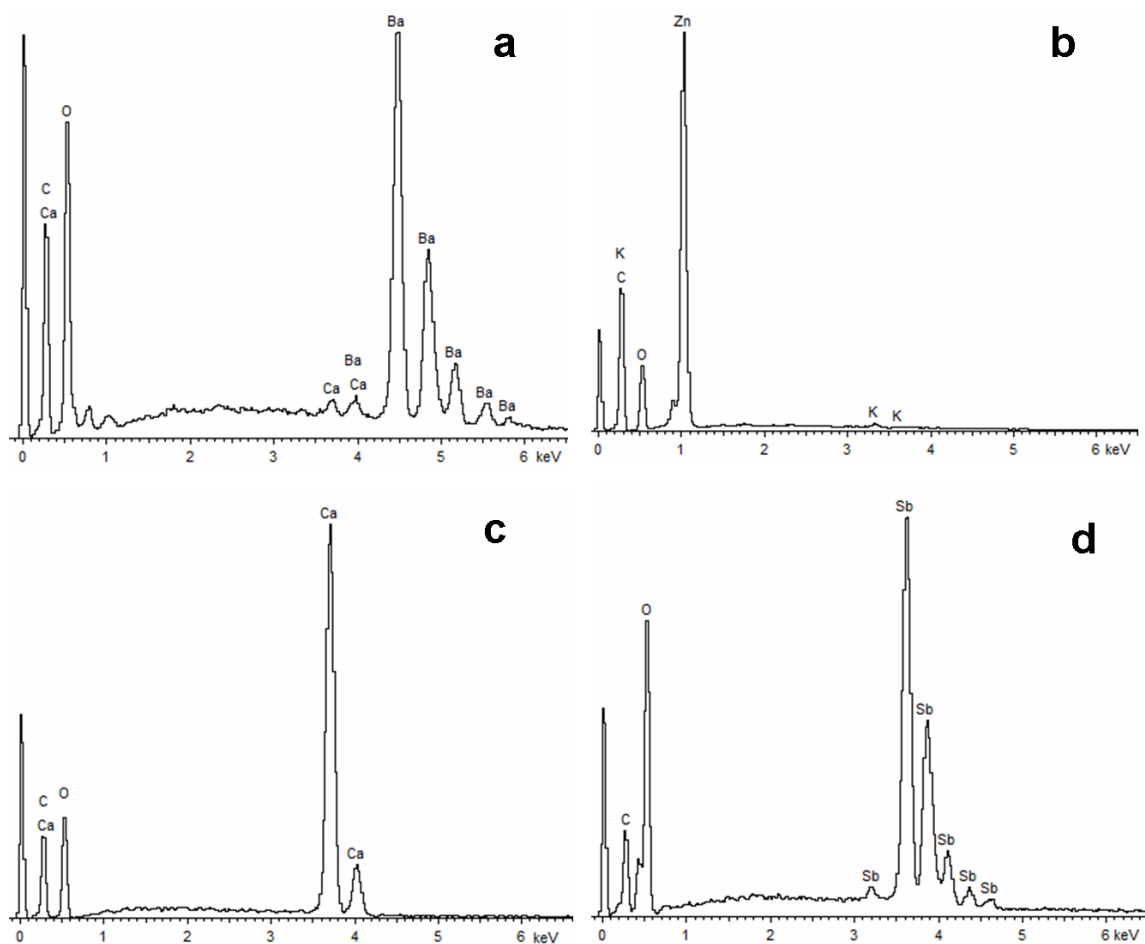


Obrázek P8a Přehledový obrázek zrnitosti sklářského popílku po alteraci v destilované vodě.

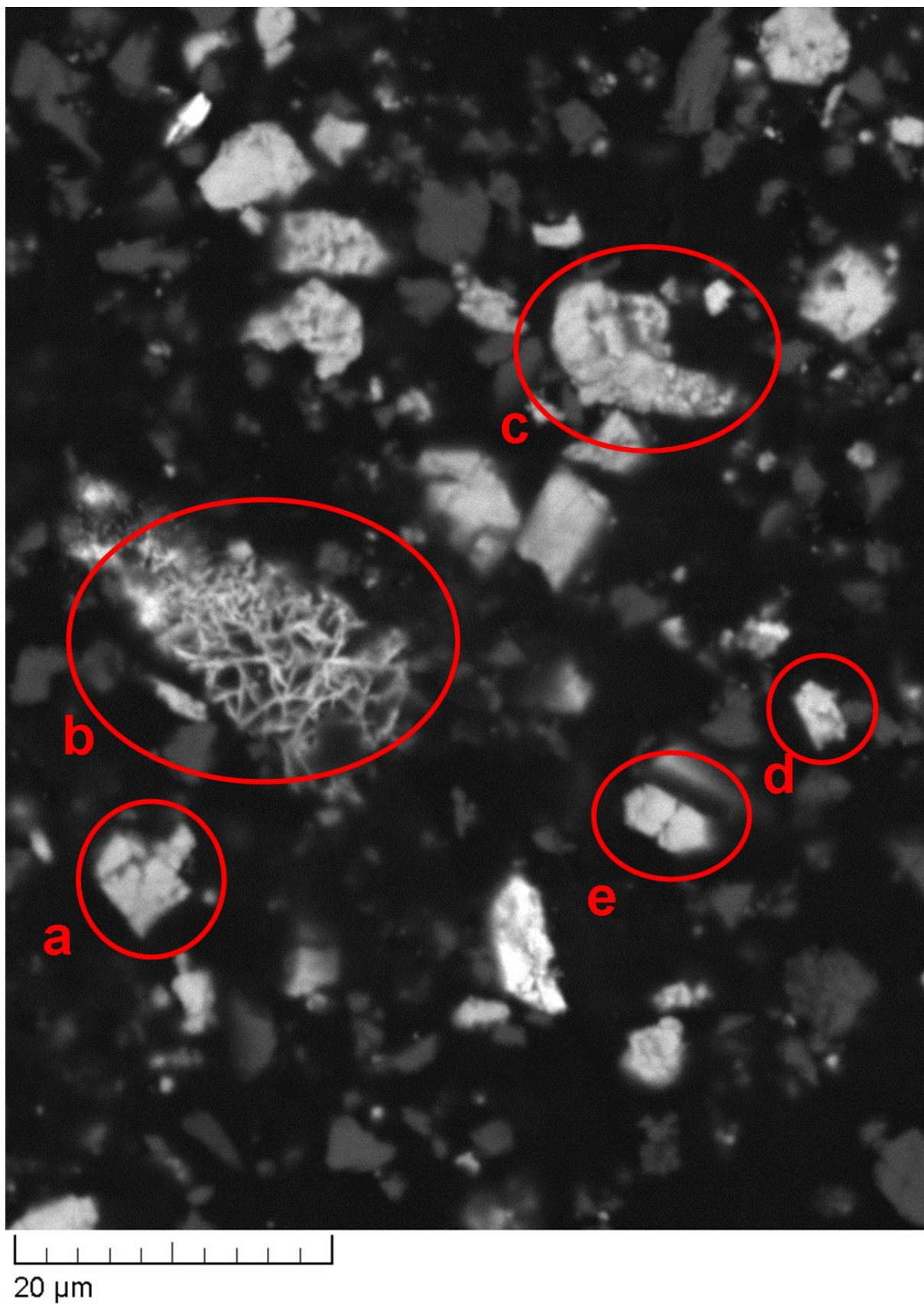


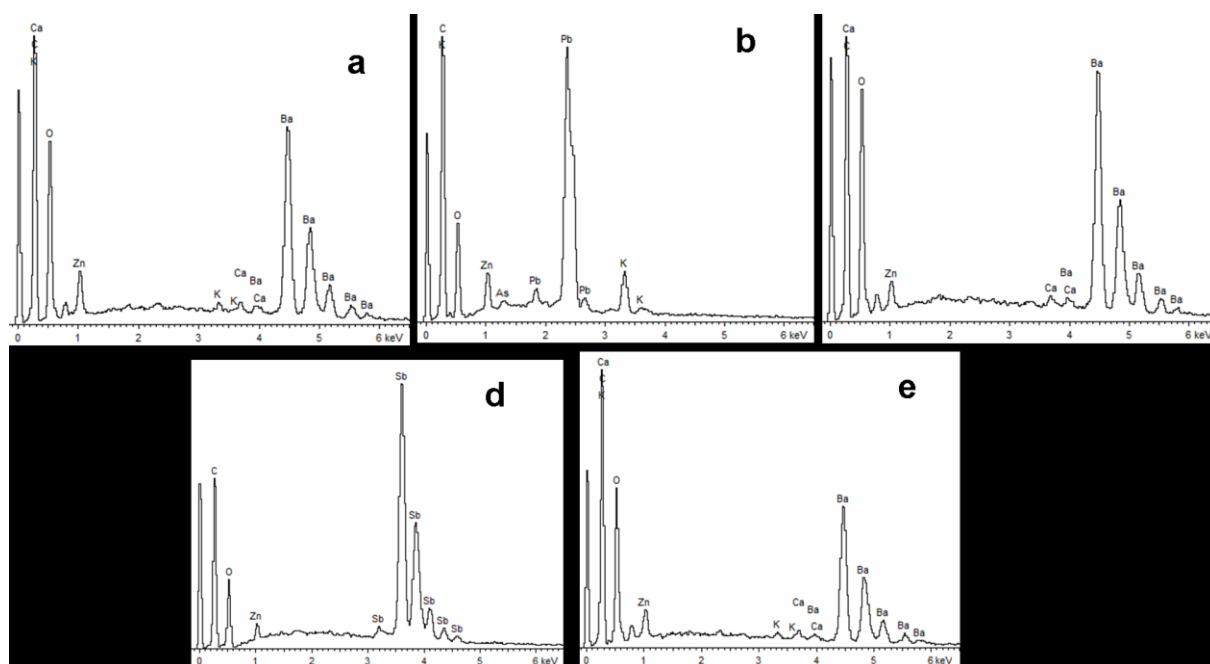
Obrázek P8b Fáze v popílku po alteraci v destilované vodě. Pravděpodobně se jedná o zbylé sklo (složení jako křemen).



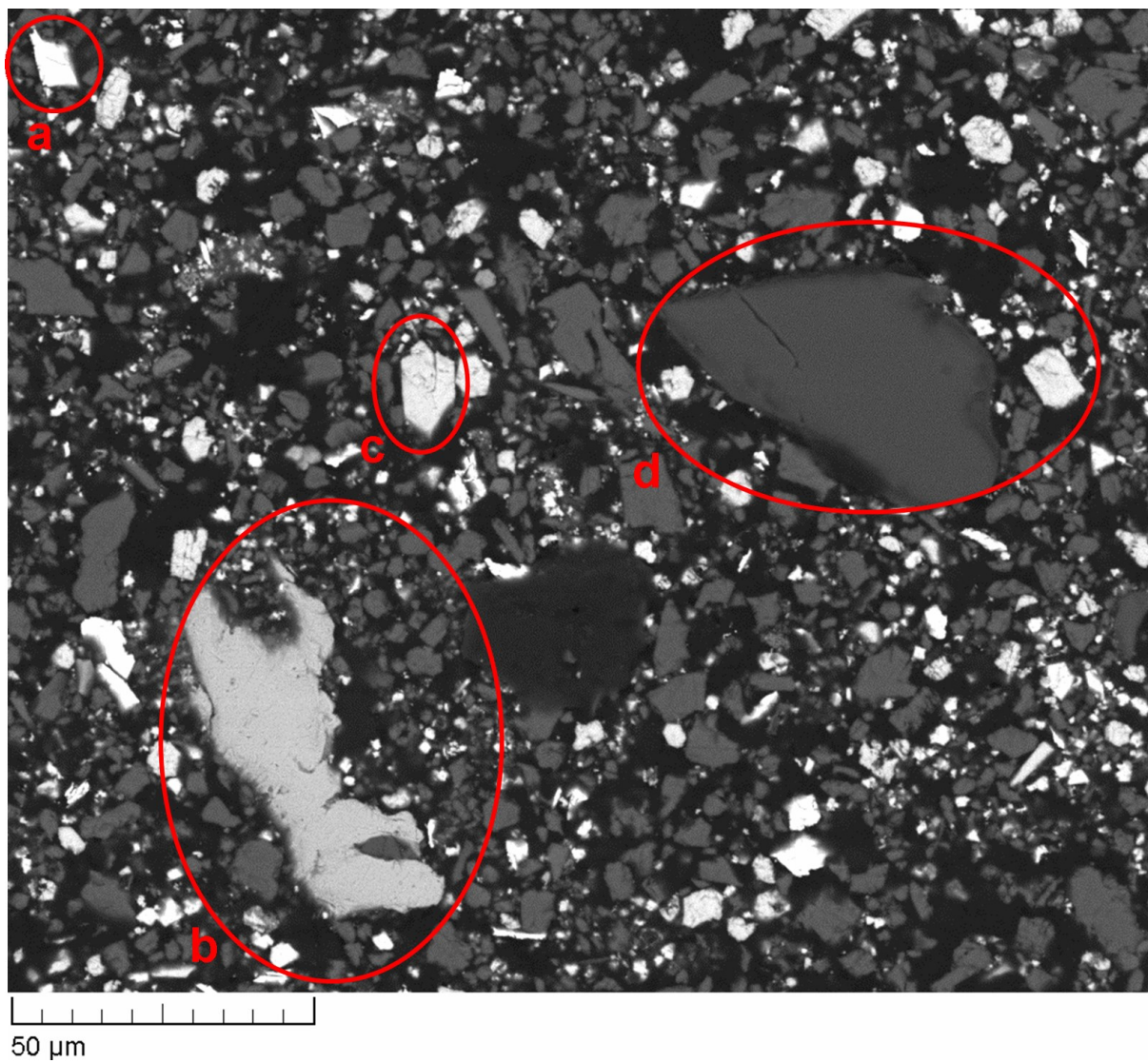


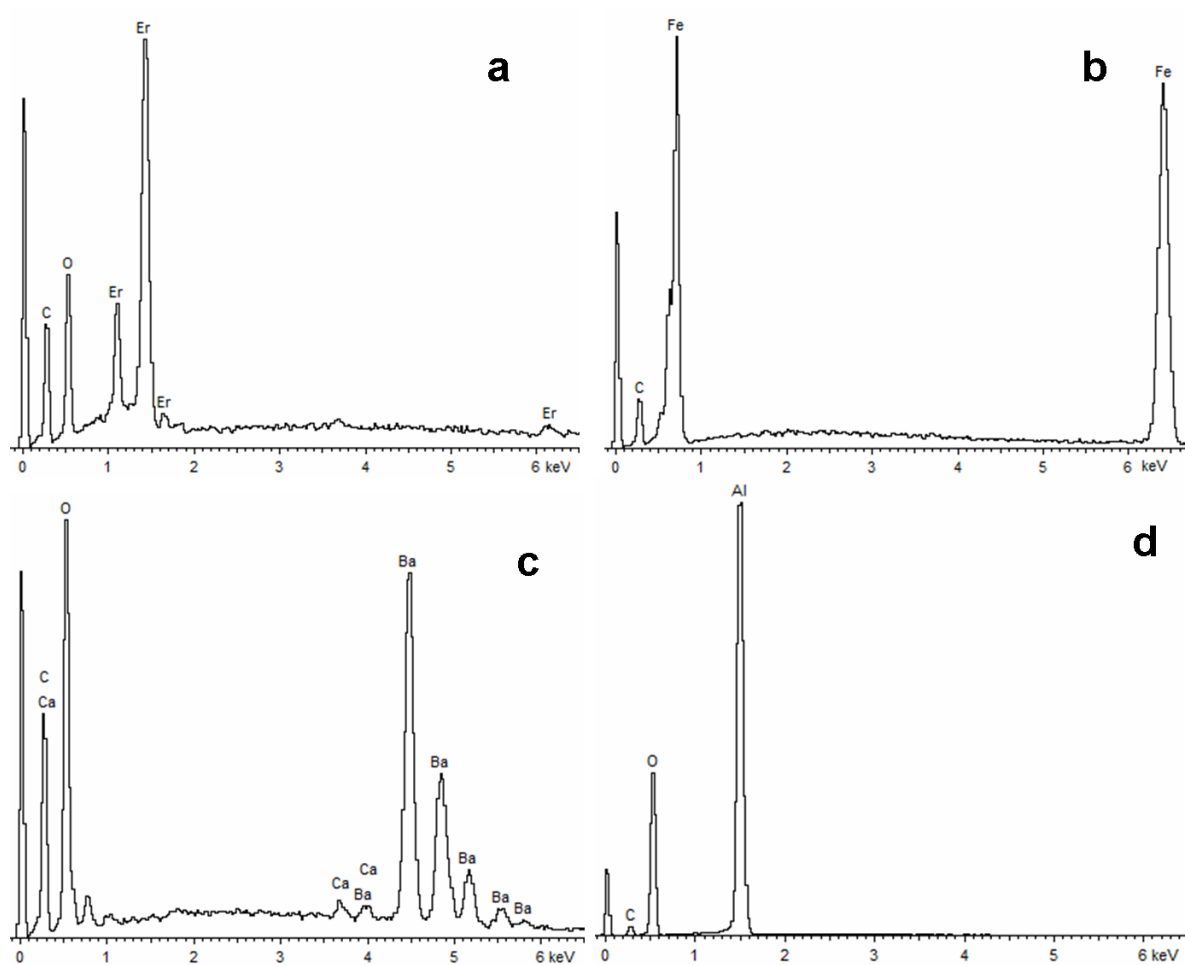
Obrázek P9a Přehledový obrázek původního sklářského popílku po vyseparování těžké frakce (o hustotě větší než $2,5 \text{ g/cm}^3$) s fázemi: witherit (a), neurčená fáze Zn, vzhledem ke spektru pravděpodobně zinkit (b), kalcit (c), senarmontit (d).



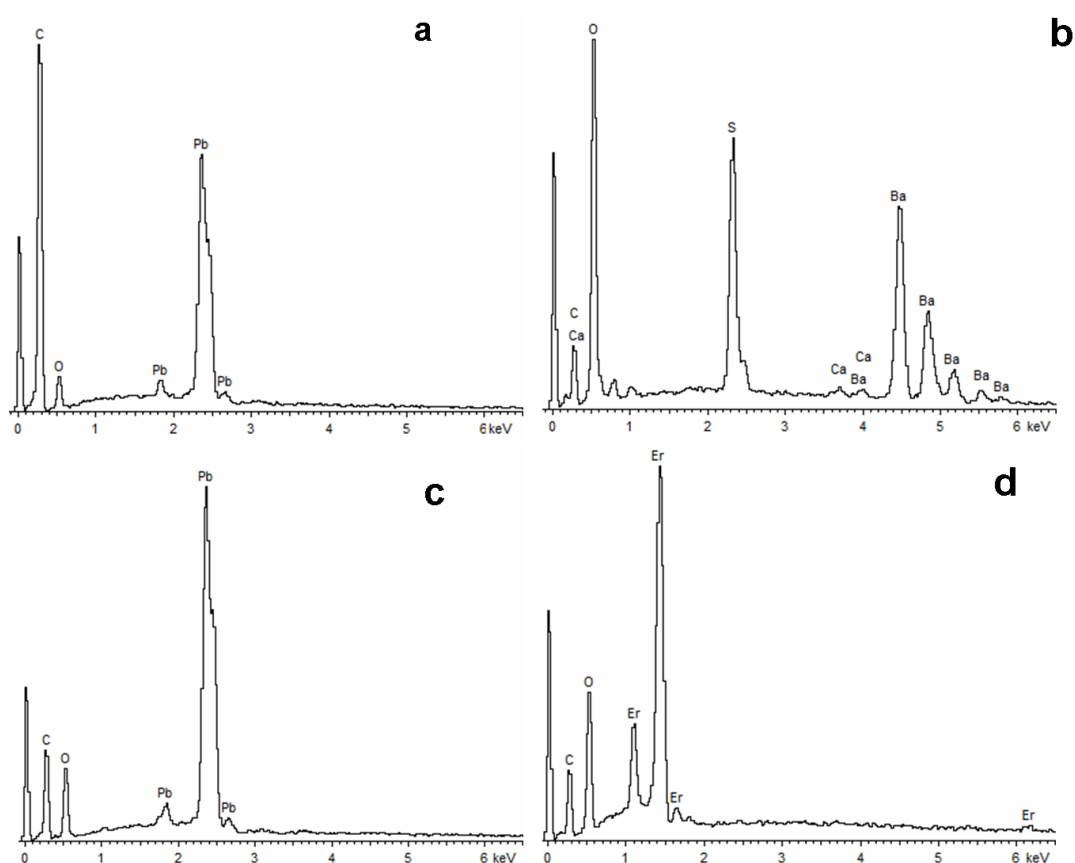
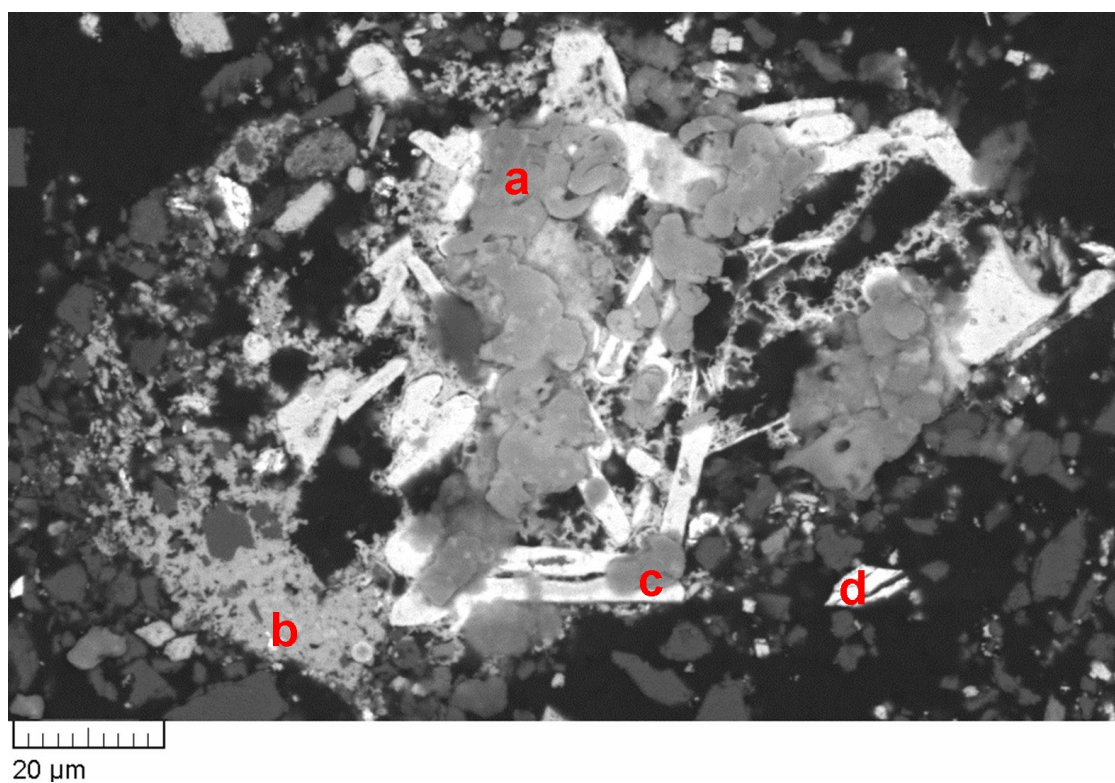


Obrázek P9b Přehledový obrázek původního sklářského popílku po vyseparování těžké frakce (o hustotě větší než $2,5 \text{ g/cm}^3$) s fázemi: witherit (a), neurčená fáze Pb, vzhledem ke spektru pravděpodobně PbCO_3 (b), witherit (c), senarmontit (d), witherit (e).

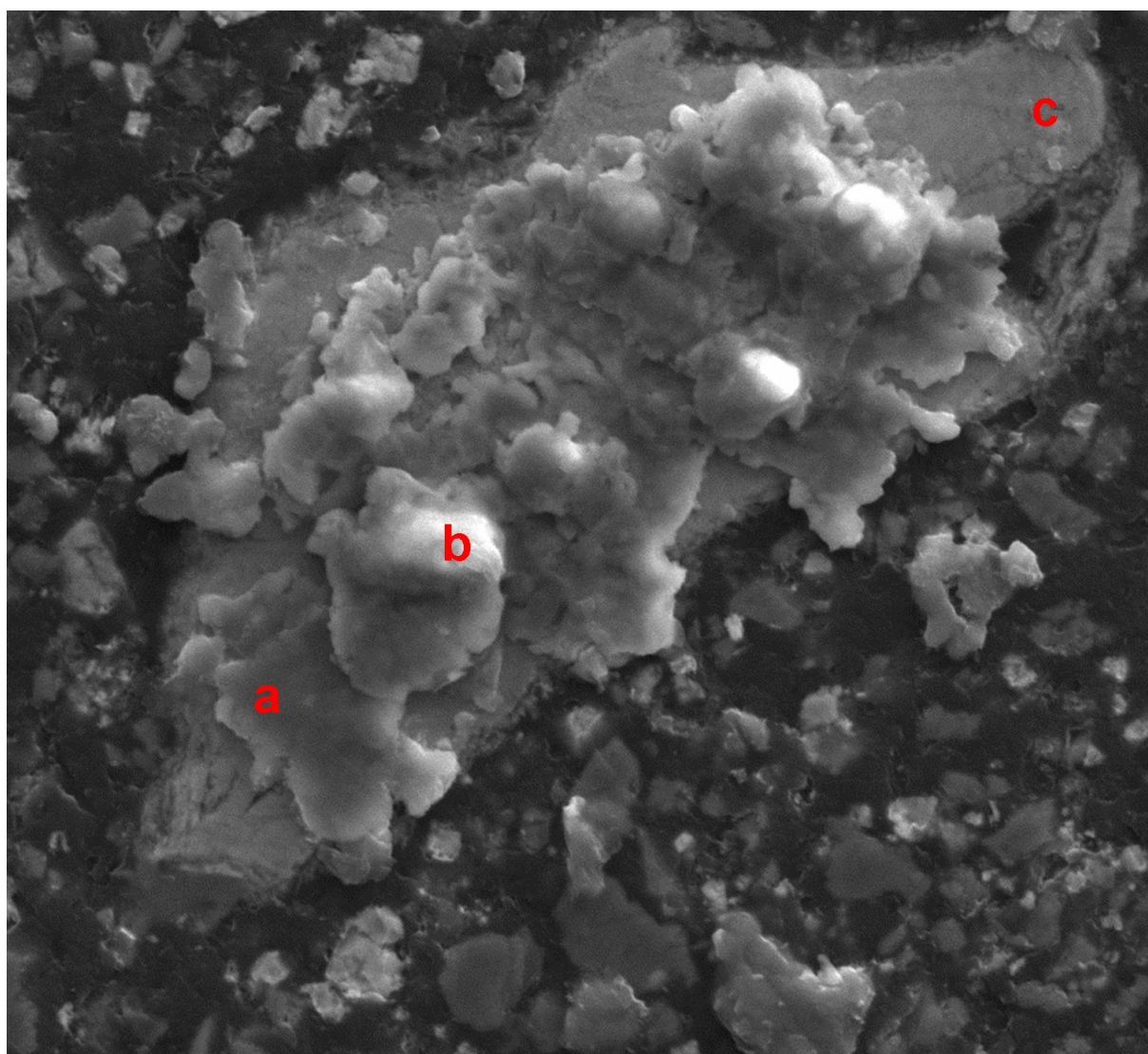




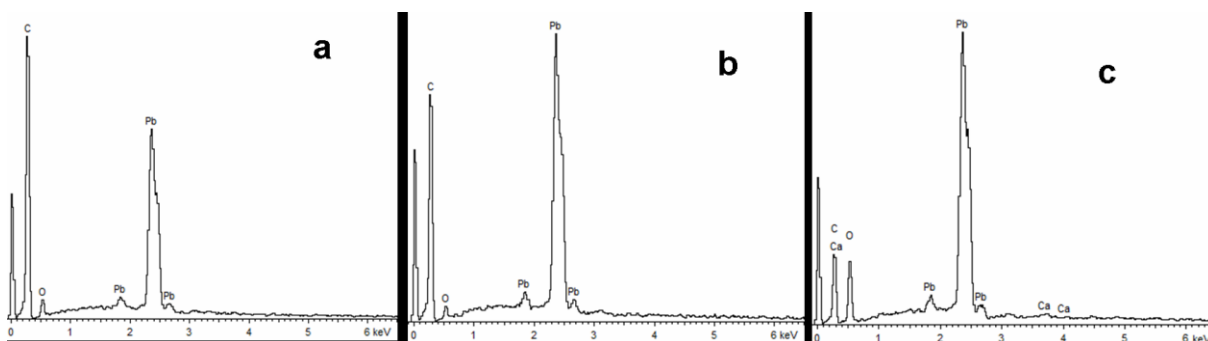
Obrázek P10a Přehledový obrázek alterovaného sklářského popílku z půdy smrkového lesa po vyseparování těžké frakce (o hustotě větší než $2,5 \text{ g/cm}^3$) s fázemi: neurčená fáze Er, vzhledem ke spektru pravděpodobně Er_2O_3 (a), neurčená fáze Fe (b), witherit (c), neurčená fáze Al, vzhledem ke spektru pravděpodobně oxid Al.



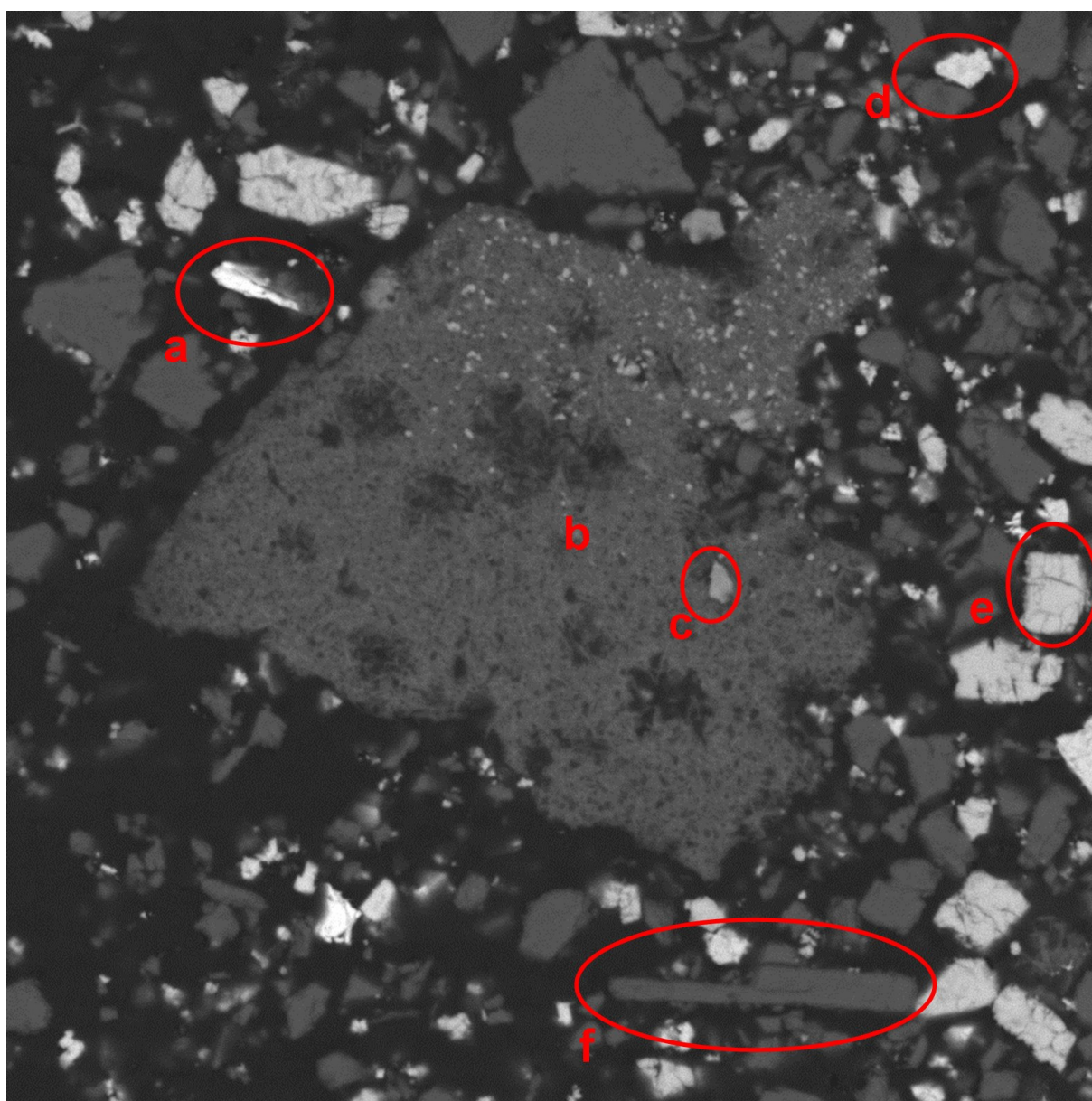
Obrázek P10b Fáze v popílku alterovaném ve smrkovém lese po vyseparování těžké frakce (o hustotě větší než $2,5 \text{ g/cm}^3$): neurčená fáze Pb, vzhledem ke spektru pravděpodobně PbCO_3 (a), witheritt s příměsí S (b), neurčená fáze Pb, vzhledem ke spektru pravděpodobně PbCO_3 (c), neurčená fáze Er, vzhledem ke spektru pravděpodobně Er_2O_3 (d).



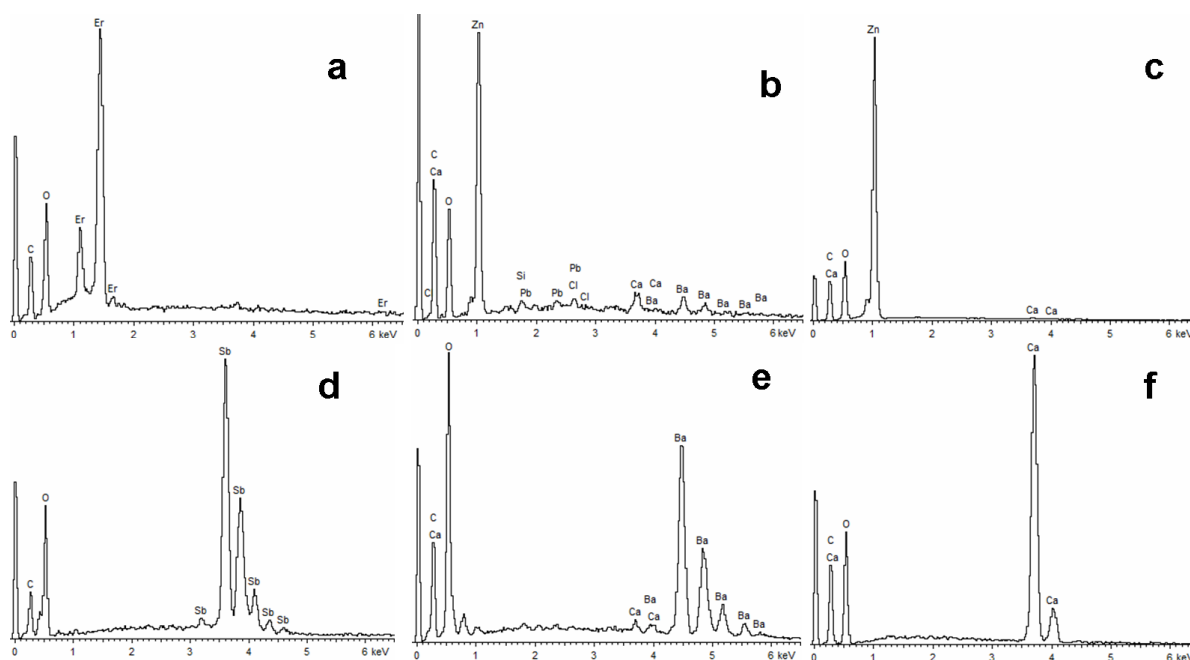
20 μm



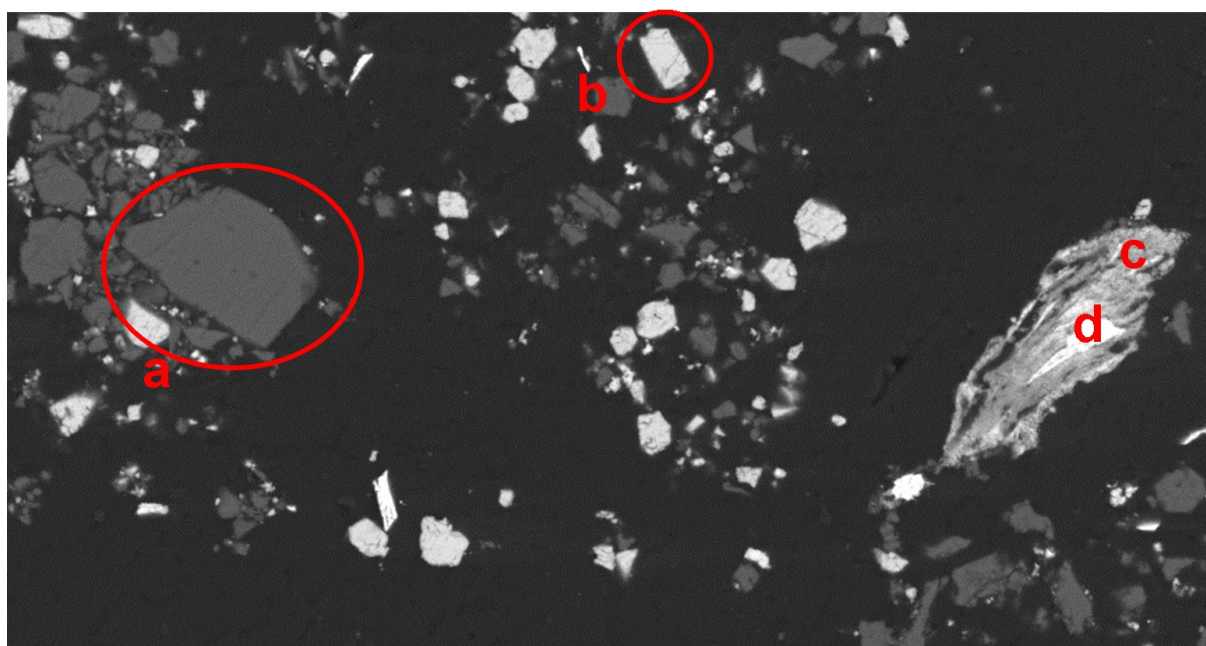
Obrázek P11a Fáze v popílku alterovaném v bukovém lese po vyseparování těžké frakce (o hustotě větší než 2,5 g/cm³): neurčené fáze Pb, vzhledem ke spektru pravděpodobně PbCO₃ (a, b, c).



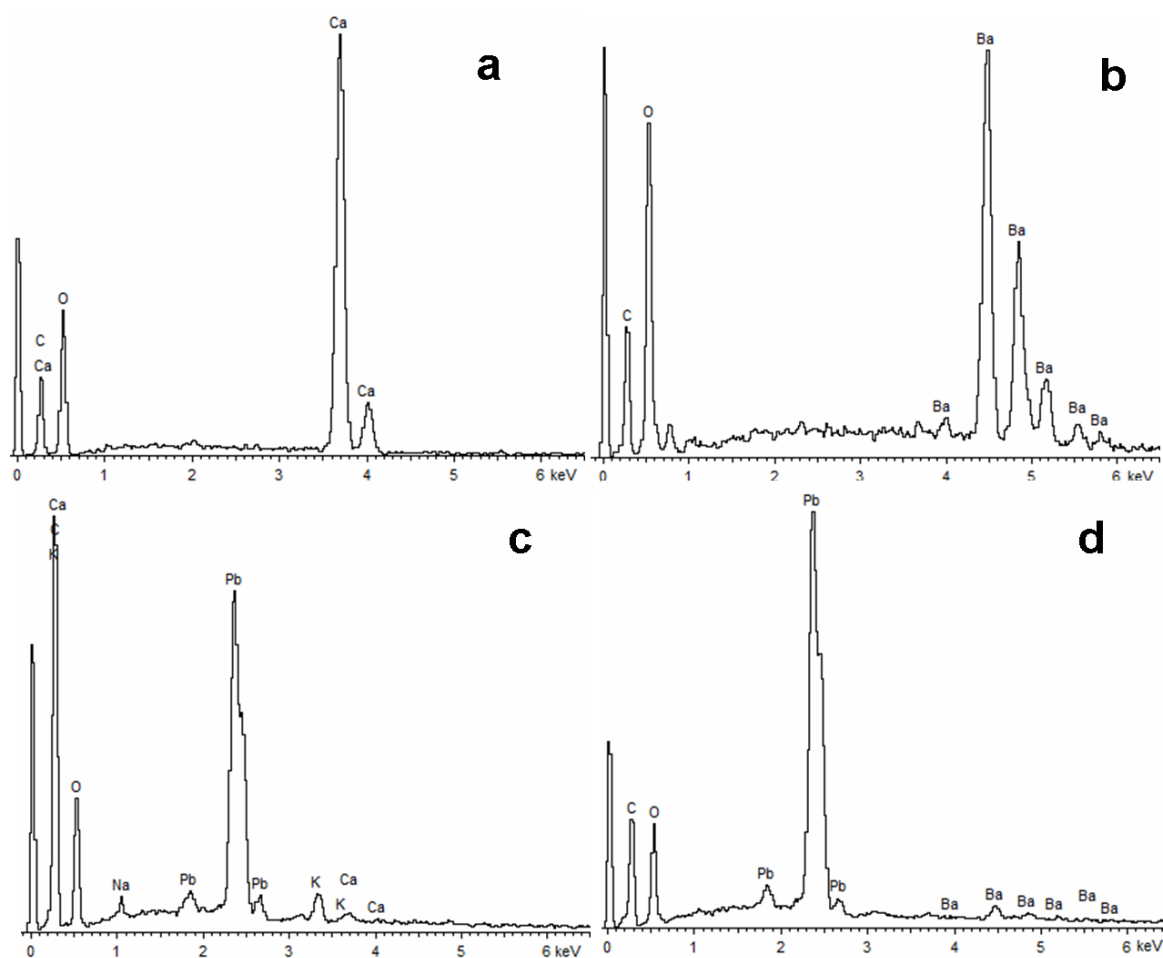
20 μm



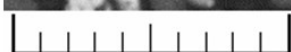
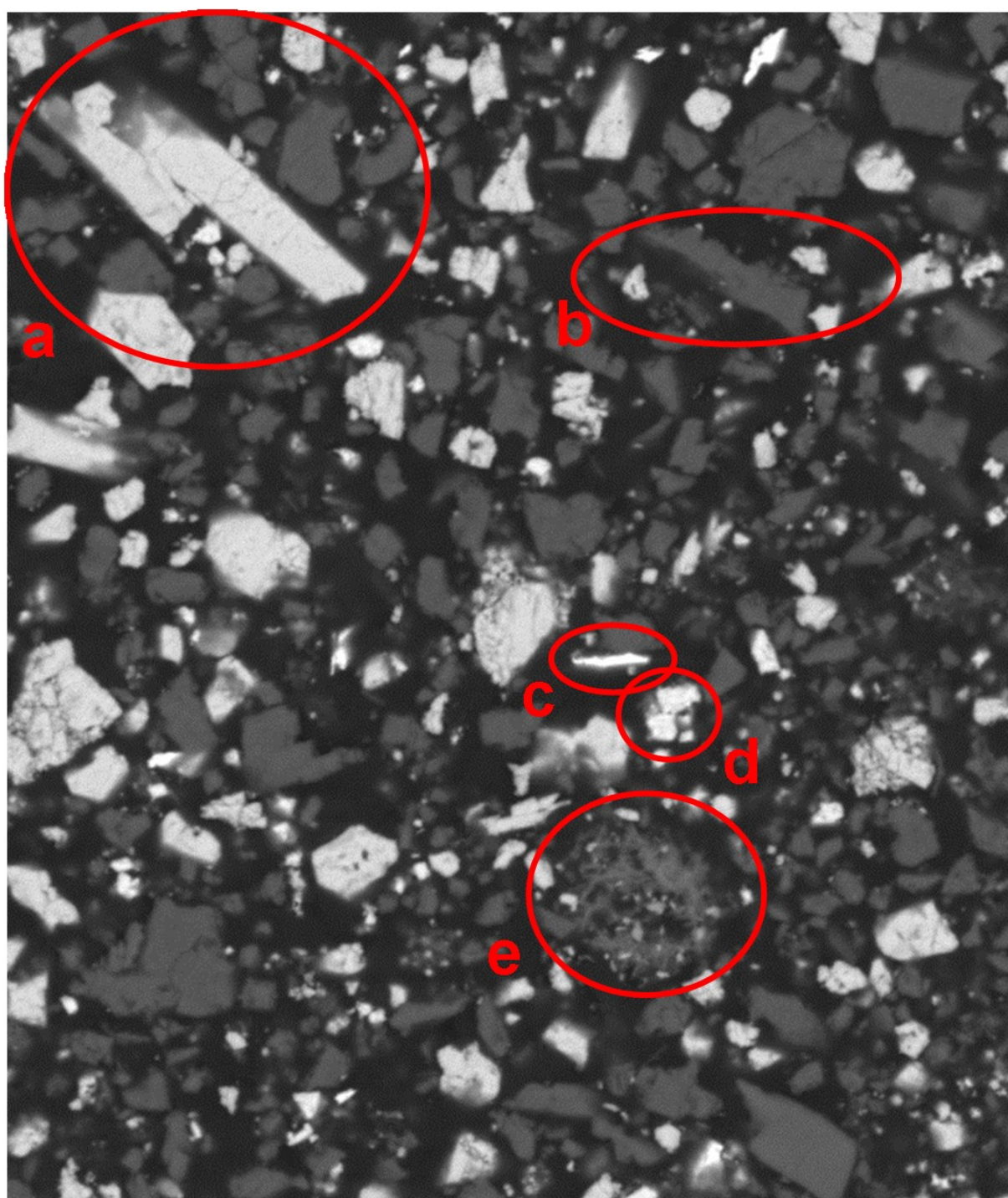
Obrázek P11b Přehledový obrázek alterovaného sklářského popílku z půdy bukového lesa po vyseparování těžké frakce (o hustotě větší než $2,5 \text{ g/cm}^3$) s fázemi: neurčená fáze Er, vzhledem ke spektru pravděpodobně Er_2O_3 (a), neurčená fáze Zn, vzhledem ke spektru pravděpodobně zinkit s příměsemi (b), neurčená fáze Zn, vzhledem ke spektru pravděpodobně zinkit (c), senarmontit (d), witherit (e), kalcit (f).



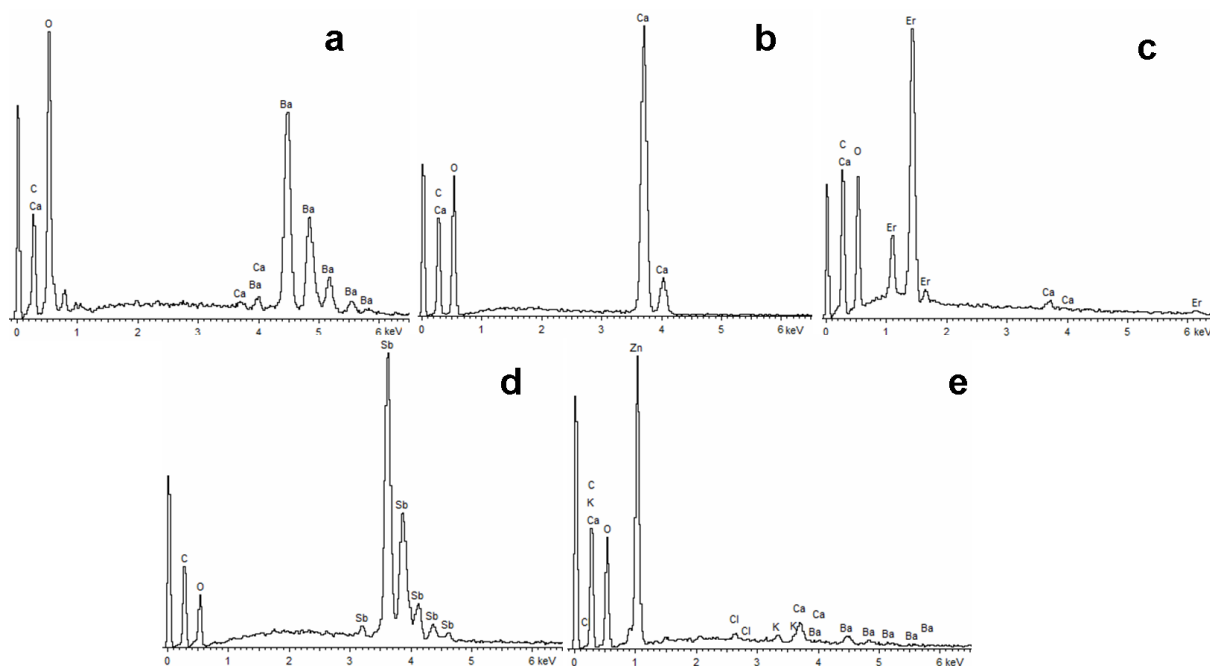
50 μm



Obrázek P12a Přehledový obrázek alterovaného sklářského popílku z půdy nezalesněné plochy po vyseparování těžké frakce (o hustotě větší než $2,5 \text{ g/cm}^3$) s fázemi: kalcit (a), witherit (b), neurčené fáze Pb, vzhledem ke spektru pravděpodobně PbCO_3 (c, d).



20 μm



Obrázek P12b Přehledový obrázek alterovaného sklářského popílku z půdy nezalesněné plochy po vyseparování těžké frakce (o hustotě větší než $2,5 \text{ g/cm}^3$) s fázemi: witherit (a), kalcit (b), neurčená fáze Er, vzhledem ke spektru pravděpodobně Er_2O_3 (c), senarmontit (d), neurčená fáze Zn, vzhledem ke spektru pravděpodobně zinkit (e).

7.4) Fotografie



Obrázek P13 Sklářny ve Světlé nad Sázavou, červen 2010 (fotografie Ondřej Šebek).



Obrázek P14 Lokalita smrkového lesa; zpět zasypaná půdní sonda po odběru půdních vzorků a aplikaci vzorků sklářského popílku, Načetín, říjen 2010 (fotografie Ondřej Šebek).



Obrázek P15 Lokalita smrkového lesa, kde byly odebrány vzorky exponovaných půd a vyjmuty vzorky alterovaného sklářského popílku, Načetín, říjen 2011 (fotografie Julia Kočergina).



Obrázek P16 Lokalita bukového lesa, kde byly odebrány vzorky půd a aplikovány vzorky sklářského popílku, Načetín, říjen 2010 (fotografie Ondřej Šebek).



Obrázek P17 Lokalita bukového lesa, kde byly odebrány vzorky exponovaných půd a vyjmuty vzorky alterovaného sklářského popílku, Načetín, říjen 2011 (fotografie Julia Kočergina).



Obrázek P18 Lokalita nezalesněné plochy, kde byly odebrány vzorky půd a aplikovány vzorky sklářského popílku, Načetín, říjen 2010 (fotografie Ondřej Šebek).



Obrázek P19 Lokalita nezalesněné plochy, detail zpět zasypané půdní sondy po odběru půdních vzorků a aplikaci vzorků sklářského popílku, Načetín, říjen 2010 (fotografie Ondřej Šebek).

8) Odborné publikace

Udatný M., Mihaljevič M., Šebek O.: Release of mobile forms of hazardous elements from glass-works fly ash into soils. *Environmental Geochemistry and Health* 36 (2014) 855-866.

Kochergina Y., Udatný M., Mihaljevič M., Penížek V.: Mobility of Pb, Zn, Cu and As in disturbed forest soils affected by acid rain. *Environmental Monitoring and Assessment* 189 (2017) 570.